

Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

153. BAND, 4. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. OKTOBER 1956)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · CÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30

Fernsprecher 279 01

Berlin W 35, Reichpietschufer 20

Fernsprecher 249 251

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56

Fernsprecher 4 05 35

Band 153

Inhaltsverzeichnis

Heft 4

Originalabhandlungen

Ziegler, M., O. Glemser und N. Petri , Der Nachweis des Eisens als Tri-n-butylammonium-eisen(III)-rhodanid	241
Ziegler, M., und O. Glemser , Der Nachweis des Palladiums mit substituierten Acetylenen	246
Wehber, P. , Chelatometrie. IX. Die Berechnung scheinbarer Stabilitätskonstanten von Komplexonaten. Ein Beitrag zur JACIMRSKIJ-Theorie	249
Wehber, P. , Chelatometrie. X. Eriochromrot B, ein neuer p_M -Indicator . . .	253
Eckert, G. , Analyse von Nickellegierungen für Oxydathoden. 3. Mitteilung: Die Bestimmung des Aluminiums. Mit 1 Textabbildung	261
Kornhauser, A., und M. Perpar , Beitrag zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Ergothionein. Mit 2 Textabbildungen	268
Weber, E. , Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln	270

Der Nachweis des Eisens als Tri-n-butylammonium-eisen(III)-rhodanid

Von

MAX ZIEGLER, OSKAR GLEMSER und NORBERT PETRI

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Der bekannte Nachweis von Fe^{3+} -Ionen mit einem größeren Überschuß Alkalirhodanid in wässriger Lösung, der auf der Bildung von intensiv rot gefärbten Komplexsalzen des Typs $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ beruht^{3,6}, zeigt eine verhältnismäßig starke Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit vom pH -Wert der Lösung⁹ und auch von allein mit Alkalirhodanid nicht reagierenden Ionen, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalisalzen¹⁰. Er wird durch die Anwesenheit von Phosphaten, Fluoriden und Tartraten gestört, da diese Anionen die Fe^{3+} -Ionen der Probelösung binden.

Diese Schwierigkeiten lassen sich teilweise durch Extraktion der Färbung mittels Äther beheben⁴. v. KÉLER² fand, daß beim Ausschütteln die Nachweisgrenze bei $1\text{ }\mu\text{g Fe}^{3+}$ liegt. Nach SCHLESINGER u. VAN VALKENBURGH⁸ soll die ätherlösliche Rotfärbung durch die Verbindung $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ bedingt sein. BENT u. FRENCH¹ konnten jedoch auch das Kation $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ nachweisen. Die Art des färbenden Ions ist auch in nichtwässrigem Medium von der Menge der bei der Reaktion anwesenden SCN^- -Ionen abhängig*.

Da die Extraktion aus der wässrigen Phase mit wenig Extraktionsmitteln infolge der eintretenden Konzentrationserhöhung in der nichtwässrigen Phase eine bessere Sichtbarkeit der färbenden Komponente bedingt, und durch die Extraktion die Ionenreaktion $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ weitgehend nach rechts abläuft, ist bei der ebenfalls vorhandenen Löslichkeit des Extraktionsmittels (Äther, Amylalkohol) in Wasser mit einer weiteren Steigerung der Nachweisempfindlichkeit oder Spezifität dann zu rechnen, wenn es gelingt, das komplexe Ion $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ in eine in Wasser schwerlösliche, aber im Extraktionsmittel gut lösliche Form zu überführen. Dies gelingt durch die Fällung des Eisens als Tributylammonium-eisen(III)-rhodanid $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^*$.

Fügt man zu einer etwa 1%igen, nicht zu stark salzsauren Lösung von Eisen(III)-chlorid Alkalirhodanid im Überschuß und alsdann eine Lösung

* Hierüber und über die quantitative Bestimmung des Eisens wird in Kürze berichtet.

von Tributylammoniumacetat*, so beobachtet man die Abscheidung einer intensiv rot gefärbten Flüssigkeit, die nach einiger Zeit kristallisiert. Die Kristalle sind in Wasser schwer löslich, jedoch in Alkoholen, Äthern, Estern, Chloroform, Essigsäure, Ketonen, Tetrahydrofuran und manchen anderen Solventien löslich.

Die Verbesserung der Extrahierbarkeit bei Gegenwart von Tributylammoniumsalz wird durch folgenden Versuch sichtbar. Gibt man zu einer Eisen(III)-salzlösung Alkalirhodanid und Amylalkohol, so wird nur ein kleinerer Teil des Eisens durch die nichtwässrige Phase ausschüttelbar. Setzt man jedoch wenige Tropfen Tributylammoniumacetat hinzu, so wird nach dem nochmaligen Ausschütteln praktisch alles Eisen im Alkohol wiedergefunden, was an der völligen Entfärbung der wässrigen Phase sichtbar ist.

Für den Nachweis des Eisens ist die Verwendung von Amylacetat als Extraktionsmittel besonders infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser geeignet.

Da Tributylammoniumsalzlösungen allmählich eine Verfärbung nach Gelb bis Rötlich erfahren und diese auch von den genannten Extraktionsmitteln gelöst werden, empfiehlt sich die Verwendung von Tributylamin statt seiner Salze.

Das in Wasser schwer lösliche Amin bildet mit der freien Säure der Probelösung beim kräftigen Schütteln eine genügende Menge Ammoniumsalz. Gleichzeitig wird die überschüssige Säure der Probelösung abgestumpft, was für den Nachweis günstig ist, weil die Empfindlichkeit der Reaktion p_H -abhängig und bei zu stark saurer Reaktion weniger deutlich ist.

Arbeitsvorschrift. In 0,5–0,8 ml der deutlich sauren Probelösung löst man ein wenig Thioharnstoff** (einige mg), dann setzt man 0,2 ml 10% ige NH_4SCN -Lösung hinzu, sowie 0,05 ml Tributylamin. Man schüttelt mit 0,05 ml Amylacetat aus. Die Probe wird im Mikroreagensglas ausgeführt.

Nachweisempfindlichkeit: 0,05 μg Fe^{3+} bei der

Grenzkonzentration: 1 : 20 000 000

Trotz der in der Literatur betonten Spezifität der Rhodanidreaktion des Fe^{3+} -Ions muß bemerkt werden, daß der Nachweis in wässriger Lösung wie auch bei erfolgreicher Extraktion namentlich durch Cu^{2+} - und Co^{2+} -Ionen erheblich gestört wird, da die ersten Ionen Braun- und die letzten Rotfärbungen liefern. Es ist in beiden Fällen notwendig, Testvergleichslösungen bekannten Cu^{2+} - oder Co^{3+} -Gehalts zu benutzen, wenn man über den Ausfall der Reaktion auf Fe^{3+} entscheiden will.

Etwa 300 μg Co^{2+} täuschen z. B. 1 μg Fe^{3+} vor, wenn man die Reaktion in wässriger Lösung bei deutlich salzsaurer Reaktion vornimmt.

* Eisessig wird mit einem geringen Überschuß von Tri-n-butylamin neutralisiert. (Das Amin ist von der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, lieferbar).

** Der Thioharnstoff dient zur Maskierung von Cu^{2+} -Spuren; siehe Abschnitt Kupfer.

Spezifität der Reaktion

Neben den *Alkalimetall-Ionen* ist Fe^{3+} in jedem Verhältnis praktisch unverändert nachweisbar. Das Verhältnis Fe^{3+} :Alkalimetall-Ion ist durch die Löslichkeit des Alkalimetallsalzes begrenzt. Die Nachweismöglichkeiten neben anderen Ionen sind im folgenden dargelegt.

Magnesium (als MgCl_2). Nachweisempfindlichkeit $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1:10 000 000; Grenzverhältnis: 1:400000

Calcium (als CaCl_2). Nachweisempfindlichkeit $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1:10 000 000; Grenzverhältnis: $\text{Fe}^{3+} : \text{Ca} = 1 : 800\,000$

Aluminium (als AlCl_3). Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}$ bei der Grenzkonzentration: 1:10 000 000; Grenzverhältnis: $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 500\,000$

Zink (als ZnCl_2). Zinksalze bilden mit Alkalirhodanid den stabilen Komplex $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, weshalb in diesem Fall der Rhodanidzusatz erhöht werden soll. Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$; Grenzkonzentration: 1 : 10 000 000; Grenzverhältnis: $\text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 100\,000$

Cadmium (als CdCl_2). Es beeinträchtigt den Eisennachweis nicht merklich. Der Rhodanidzusatz ist zu erhöhen. Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1:10 000 000; Grenzverhältnis: $\text{Fe} : \text{Cd} = 1 : 500\,000$

Nickel (als NiCl_2). Ni^{2+} -Ionen stören nur unwesentlich. Der Nachweis ist wie üblich zu führen. Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1 : 100 000; Grenzverhältnis: $\text{Fe} : \text{Ni} = 1 : 50\,000$

Mangan (als MnCl_2). Mn^{2+} -Ionen haben keinen Einfluß auf die Nachweisbarkeit des Eisens. Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1 : 10 000 000; Grenzverhältnis : $\text{Fe} : \text{Mn} = 1 : 500000$

Chrom (als CrCl_3). Der Nachweis wird durch Cr^{3+} -Ionen nicht beeinträchtigt. Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: 1 : 10 000 000; Grenzverhältnis $\text{Fe} : \text{Cr} = 1 : 100\,000$

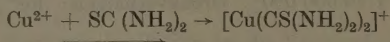
Vanadin (als VOSO_4). Es stört den Eisennachweis durch eine Blaufärbung des Amylacetats. Bei der Anwesenheit großer Mengen von Vanadylsalz macht sich das Fe^{3+} -Ion an einer Violettfärbung bemerkbar. Es sind $0,1 \mu\text{g Fe}$ neben $6 \mu\text{g V}$ und $1,0 \mu\text{g Fe}$ neben $3000 \mu\text{g V}$ zu erkennen.

Molybdän (als MoO_4^{2-}). Stört die Reaktion durch eine auftretende Gelbfärbung. Es sind $0,1 \mu\text{g Fe}$ neben $1 \mu\text{g Mo}$ und $1,0 \mu\text{g Fe}$ neben $4,0 \text{ mg Mo}$ erkennbar (Orange-färbung).

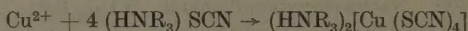
Wolfram (als WO_4^{2-}). Stört bei Anwesenheit in größeren Mengen durch das Auftreten gelber Niederschläge. Es sind $0,1 \mu\text{g Fe}$ neben $75 \mu\text{g W}$ und $1,0 \mu\text{g Fe}$ neben 10 mg W zu erkennen. Bei dieser Wolframmenge

ist der Niederschlag orangerot gefärbt, d. h. das Tributylammonium-eisen(III)-rhodanid wird adsorbiert.

Kupfer (als CuCl_2). Cu^{2+} -Ionen stören den Nachweis durch eine Braunfärbung des Esters*. Schon $0,5 \mu\text{g Cu}^{2+}$ verhindern die Erkennbarkeit der Rotfärbung durch das Eisen. Die Neigung zur Bildung der braunen komplexen Tributylammonium-kupfer(II)-rhodanide ist so groß, daß auch sehr empfindliche Fällungsmittel, wie Chinaldinsäure oder Benzoinoxim das Kupfer nicht zu binden vermögen. Mittels Thioharnstoff gelingt es jedoch, das Kupfer als $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}^{5,7}$ zu maskieren. Diese bei der Reduktion des Cu^{2+} -Ions durch den Thioharnstoff auftretende Komplexverbindung des einwertigen Kupfers ist so stabil, daß die Reaktion



so weit nach der rechten Seite abläuft, daß nicht genügend Cu^{2+} -Ionen in Lösung vorhanden sind, um die Reaktion



so weit nach rechts zu verschieben, daß Störungen durch Braunfärbungen auftreten. Eine schwach mineralsaure Lösung von $[\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ gibt mit Rubeanwasserstoff keine, oder nur eine sehr schwache Reaktion. Erst nachdem eine solche Lösung ammoniakalisch gemacht wird, tritt eine braune Fällung auf.

Die Maskierung von Cu^{2+} -Ionen mit Thioharnstoff ist auch auf die Reaktion von Fe^{3+} in wäßriger Phase anwendbar.

Der Nachweis von Fe^{3+} neben Cu^{2+} : $0,5$ – $0,8$ ml der stärker salzsauren** Probelösung werden mit 1 ml 10% iger Thioharnstofflösung*** vermischt und nach einiger Zeit mit $0,05$ ml Tributylamin versetzt. Dann setzt man $0,2$ ml 10% ige NH_4SCN -Lösung hinzu und verfährt weiter wie bereits w. o. beschrieben wurde.

Nachweisempfindlichkeit: $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration: $1 : 8\,000\,000$; zugehöriges Grenzverhältnis: $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 5\,000$.

Blei. Es treten bei dem Fe^{3+} -Nachweis Niederschläge von Blei-rhodanid auf****. Es lassen sich trotzdem $0,1 \mu\text{g Fe}$ neben 100 mg Pb nachweisen, wenn man in salpetersaurer Lösung arbeitet. Grenzverhältnis: $\text{Fe} : \text{Pb} = 1 : 1\,000\,000$.

Zinn (als SnCl_4). Die beim Eisennachweis auftretenden Zinnsäure-niederschläge sind bei Anwesenheit von Eisen rot gefärbt. Es lassen sich $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ neben 1 mg Sn^{4+} , $1,0 \mu\text{g Fe}^{3+}$ neben 100 mg Sn^{4+} nachweisen. Grenzverhältnis: $\text{Fe}^{3+} : \text{Sn}^{4+} = 1 : 100\,000$.

* Diese Reaktion auf Kupfer wird näher untersucht.

** Bei der Ausarbeitung wurde destillierte Salzsäure benutzt, da es sich zeigte, daß jede Salzsäure p. a. des Handels geringe, deutlich nachweisbare Eisenmengen enthält.

*** Thioharnstoff-Lösung ist etwa 2 Wochen haltbar.

**** Die Niederschläge sind bei Gegenwart von Eisen rot gefärbt.

Antimon (als SbCl_3). Es treten durch Zusatz des Tributylamins weiße Niederschläge auf, die bereits bei Anwesenheit von wenig Fe^{3+} rosa gefärbt sind. Nachweisbar sind $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ neben 1 mg Sb^{3+} ; $0,5 \mu\text{g Fe}^{3+}$ neben 10 mg Sb^{3+} .

Kobalt. Die allgemein wenig beachtete Störung des Fe^{3+} -Nachweises mit Alkalirhodanid durch Kobalt, die bei der Reaktion in wässriger Phase nicht ohne weiteres feststellbar ist, weil auch gelöstes Alkalikobalt-rhodanid rot gefärbt ist, wird bei dem hier beschriebenen Nachweis sofort kenntlich. Bei Gegenwart von nur $0,3 \mu\text{g Co}^{2+}$ tritt eine Blaufärbung auf¹¹.

Bei geringen Co^{2+} -Überschüssen tritt als Mischfarbe bei Gegenwart von Fe^{3+} eine graue bis hellgrasgrüne Färbung auf. $0,1 \mu\text{g Fe}^{3+}$ sind neben $0,5 \mu\text{g Co}^{2+}$, $0,5 \mu\text{g Fe}^{3+}$ sind neben $5,0 \mu\text{g Co}^{2+}$ nachweisbar.

Fügt man jedoch zur Probelösung vor der Reaktion 3 Tropfen 10%ige KCN-Lösung, so gelingt der Nachweis auch neben größeren Mengen Co^{2+} , nämlich $0,2 \mu\text{g Fe}_3^+$ neben $50 \mu\text{g Co}^{2+}$.

Zusammenfassung

Es wird ein Nachweis des Fe^{3+} -Ions als $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ beschrieben, das mittels Amylacetat ausgeschüttelt wird. Es können $0,05 \mu\text{g Fe}^{3+}$ bei der Grenzkonzentration $1 : 10\,000\,000$ an einer Rotfärbung des Esters erkannt werden. Die Spezifität des Nachweises für $0,1 \mu\text{g Fe}$ ($1 : 10\,000\,000$) geht aus folgenden Grenzverhältnissen hervor:

Fremd-Ion	Grenzverhältnis $\text{Fe}^{3+} : \text{Metall-Ion}$
Mg^{2+}	1 : 400 000
Ca^{2+}	1 : 800 000
Al^{3+}	1 : 500 000
Ni^{2+}	1 : 50 000
Co^{2+}	1 : 250
Zn^{2+}	1 : 100 000
Mn^{2+}	1 : 500 000
Cr^{3+}	1 : 100 000
Cd^{2+}	1 : 500 000
Pb^{2+}	1 : 1 000 000
Sn^{4+}	1 : 10 000
Sb^{3+}	1 : 10 000
Cu^{2+}	1 : 5 000

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Literatur

- ¹ BENT, H. E., and C. L. FRENCH: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — ² v. KÉLER, H., u. G. LUNGE: Z. angew. Chem. **7**, 669 (1894). — ³ KRÜSS, G., u. H. MORAHT: Liebigs Ann. Chem. **260**, 193 (1890). — ⁴ NATANSON, J.: Liebigs Ann. Chem. **130**, 246 (1864); vgl. diese Z. **3**, 370 (1864). — ⁵ RATHKE, B.: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 297 (1884). — ⁶ ROSENHEIM, A., u. R. COHN: Z. anorg. allg. Chem. **27**, 280 (1901). — ⁷ ROSENHEIM, A., u. W. LÖWENSTAMM: Z. anorg. allg. Chem. **34**, 62

(1903). — ⁸ SCHLESINGER, H. J., and H. B. VAN VALKENBURGH: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1212 (1931); **63**, 1765 (1941); vgl. diese Z. **104**, 52 (1936). — ⁹ VAN URK, H. W.: Chem. Weekbl. **25**, 703 (1928); vgl. diese Z. **82**, 320 (1930). — ¹⁰ WERNER, H.: diese Z. **22**, 44 (1883); siehe auch A. v. HEDENSTRÖM u. E. KUNAU: diese Z. **91**, 17 (1932). — ¹¹ ZIEGLER, M., u. O. GLEMSER: diese Z. **152**, 241 (1956).

Prof. Dr. O. GLEMSER, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Der Nachweis des Palladiums mit substituierten Acetylenen

Von

MAX ZIEGLER und OSKAR GLEMSER

(Eingegangen am 19. Juli 1956)

Wie ERDMANN u. MAKOWKA¹ zeigten, liefern salzsaure Palladiumchloridlösungen beim Einleiten von Acetylen braunes schwerlösliches Palladiumacetylid. Geringe Niederschlagsmengen entziehen sich jedoch leicht der Wahrnehmung, und der Gebrauch des gasförmigen Acetylen ist unbequem. Aus Lösungen des Acetylen in Aceton oder Dioxan entweicht bei Normaldruck die Hauptmenge des Gases.

Diese und andere Gesichtspunkte gaben Veranlassung, die Verwendbarkeit von Monoalkyl-, bzw. Monoaryl-Alkinen $RC \equiv CH$, sowie von

Alkinolen $\begin{array}{c} R-C-C \equiv H \\ \diagup \quad \diagdown \\ R \quad OH \end{array}$ zu untersuchen.

Es gelangten zur Anwendung: Phenylacetylen, Vinylacetylen, Isopropenylacetylen, Butin-1-ol-3, 3-Methylbutin-(1)-ol-3, 3-Methylpentin-(1)-ol-3*. Die mit diesen Acetylenen erhältlichen, in Wasser schwerlöslichen Palladiumacetylide sind in den verschiedensten Solventien leichtlöslich, z. B. in Chloroform, Alkoholen, Ketonen, Estern, Benzol und seinen Homologen, sowie in Halogenbenzolen und ihren Homologen. Daher ist es möglich, das betreffende Palladiumacetylid mit verschiedenen Lösungsmitteln aus der wäßrigen Phase zu extrahieren. Dies trifft auch für die wasserlöslichen Palladium-Alkinolverbindungen zu. Die Nachweismöglichkeit für Palladium ist dadurch gegeben, daß die Lösungen der Acetylde gelb gefärbt sind.

Verschiedene der genannten Acetylene färben sich bei längerer Aufbewahrung gelblich oder gelb, so daß sie für Nachweiszwecke weniger

* Die Acetylene wurden von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik-A.G./Ludwigshafen a. Rh. entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt.

geeignet sind. Gut brauchbar sind jedoch das 3-Methylpentin-(1)-ol-3 und besonders das Isopropenylacetylen.

Der Nachweis mit Isopropenylacetylen

Die Verbindung bildet farblose, mentholartig riechende Kristalle vom Schmelzpunkt 30°C .

Reagens. 1%ige Lösung in Methanol.

Arbeitsvorschrift. Die schwach saure Probelösung wird mit Reagenslösung vermischt und hiernach mit wenig Amylalkohol, Butylacetat, oder Amylacetat ausgeschüttelt. Eine Gelb- bis Braunfärbung der nichtwäßrigen Phase zeigt Palladium an.

Bei Anwesenheit von Au^{3+} -Ionen extrahiert man mit Chloroform (siehe hierzu weiter unten).

Nachweisempfindlichkeit. $0,5\text{ }\mu\text{g}$ Palladium.

Grenzkonzentration. 1 : 1000000.

Die Nachweisspezifität

Pt^{4+} -, Rh^{3+} -, Ir^{4+} - und die meisten anderen Ionen der Übergangsmetalle bilden keine schwerlöslichen Isopropenylacetylde. Ausnahmen hiervon bilden die Ionen Cu^{+} und Ag^{+} , deren Acetylde ebenfalls schwerlöslich und extrahierbar sind*. Jedoch kann das Cu^{+} -Ion leicht oxydiert werden, und das Silber fällt in salzsaurer Lösung aus.

Bei der Extraktion mit Alkoholen oder Estern stören Au^{3+} -Ionen insofern, als sie auch bei Abwesenheit des Reagenses mit gelber Farbe ausgeschüttelt werden, wie LENHER² bereits früher gezeigt hat.

Gold(III)-chlorid bzw. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ werden jedoch durch Chloroform nicht extrahiert, weshalb man bei Anwesenheit von Gold mit diesem Lösungsmittel arbeitet. Bereits sehr geringe Mengen Gold(III)-chlorid werden beim Ausschütteln mit einem Ester ohne Reagenszusatz an einer auftretenden Gelbfärbung der nichtwäßrigen Phase kenntlich. Das Ausschütteln mit Chloroform soll recht intensiv erfolgen.

Die Nachweisbarkeit des Palladiums neben Gold beträgt:

$1,0\text{ }\mu\text{g}$ Palladium neben 10 mg Gold; $\text{Pd}:\text{Au} = 1:10000$.

Die weitere Selektivität des Palladiumnachweises ist aus nachstehender Tab. I (S. 248) zu entnehmen. Von Interesse ist die gute Nachweisbarkeit neben Blei, wobei das letztere mit SO_4^{2-} -Ionen gefällt wird. Man zentrifugiert den Bleisulfatniederschlag ab, oder extrahiert auch die niederschlagshaltige Lösung nach Reagenszusatz.

In einem Bleikorn von $0,2\text{ g}$ Gewicht ist noch ein Palladiumgehalt von $0,001\%$ zu erkennen.

* Hierüber wird noch gesondert berichtet werden.

Tabelle 1. Die Selektivität des Nachweises von Pd

Palladium gegeben μg	Konzentration	Anwesendes Fremd-Ion	zugesetzt als	Zusätze
0,6	1 : 1500000	—	—	—
0,5	1 : 1000000	—	—	—
1,0	1 : 1000000	300 μg Pt	PtCl ₄	—
1,0	1 : 1000000	300 μg Rh	RhCl ₃	—
1,5	1 : 1000000	175 mg Ni	NiCl ₂	—
1,2	1 : 1000000	1 mg Co	CoSO ₄	—
3,0	1 : 1000000	600 μg Cu	CuCl ₂	—
3,0	1 : 1000000	100 mg Cd	Cd(CH ₃ COO) ₂	—
3,0	1 : 1000000	35 mg Fe	FeCl ₃	KF zur Behebung der Fe ³⁺ -Gelbfärbung
1,0	1 : 1000000	7 mg Pb	PbCl ₂	Na ₂ SO ₄ bzw. H ₂ SO ₄ zur
1,0	1 : 1000000	170 mg Pb	Pb(NO ₃) ₂	Fällung des Bleisulfats
1,0	1 : 1000000	100 mg Bi	Bi(NO ₃) ₃	stark salzsauer
1,2	1 : 1000000	20 mg Sb	SbCl ₃	—
2,0	1 : 1000000	100 mg Sn	SnCl ₄	stark salzsauer

Zusammenfassung

Es wird über den Nachweis des Palladiums, insbesondere mit Isopropenylacetylen, berichtet. Das Isopropenyl-Palladiumacetylid ist durch verschiedene organische Solventien mit gelber bis brauner Farbe extrahierbar, wobei die Nachweisempfindlichkeit 0,5 μg Palladium (1 : 1000000) beträgt. Die Reaktion ist spezifisch und erlaubt den Nachweis von Palladium neben der 100000fachen Menge Blei.

Literatur

- ¹ ERDMANN, H., und O. MAKOWKA: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2695 (1904). —
² LENHER, V.: J. Amer. chem. Soc. **26**, 324 (1901).

Prof. Dr. O. GLEMSEK, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Chelatometrie. IX*

Die Berechnung scheinbarer Stabilitätskonstanten von Komplexonaten. Ein Beitrag zur JACIMIRSKIJ-Theorie

Von

PETER WEHBER

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

K' , die scheinbare Stabilitätskonstante eines Komplexes, ist ein Maß für dessen Beständigkeit bei einem bestimmten p_H -Wert. Die Kenntnis scheinbarer Stabilitätskonstanten bildet also eine der Voraussetzungen für die Berechnung oder Abschätzung der Stabilitätsverhältnisse von Metallchelaten. Für diesen einfachen Fall gilt³:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_H \quad (1)$$

α_H , der Verteilungskoeffizient bei der Wasserstoffionenkonzentration $[H]$, gibt das Verhältnis der jeweiligen Gesamtkonzentration des nicht an Metall gebundenen zu dem an Metall gebundenen Chelatbildners an. Dieser Verteilungskoeffizient läßt sich für die verschiedenen Aciditäten aus den Dissoziationskonstanten des Komplexbildners berechnen. Für die Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) ergibt sich zum Beispiel nach SCHWARZENBACH³:

$$\alpha_H = 1 + [H] \cdot K_{HY^{3-}} + [H]^2 \cdot K_{HY^{3-}} \cdot K_{H_2Y^{2-}} + [H]^3 \cdot K_{HY^{3-}} \cdot K_{H_2Y^{2-}} \cdot K_{H_3Y^{1-}} + [H]^4 \cdot K_{HY^{3-}} \cdot K_{H_2Y^{2-}} \cdot K_{H_3Y^{1-}} \cdot K_{H_4Y} \quad (2)$$

Y^{4-} = EDTA-Anion. Die verschiedenen Dissoziationskonstanten der EDTA sind als scheinbare Stabilitätskonstanten der Protonenkomplexe interpretierbar³.

Die jeweilige Berechnung von α_H ist für die Praxis etwas umständlich. Aus diesem Grunde hat man $\log \alpha_H$ in Abhängigkeit vom p_H -Wert graphisch dargestellt, und zwar für EDTA^{2, 3} sowie für die Nitrilotriessigsäure, NTA³. Damit ergibt sich bei Kenntnis des $\log K$ -Wertes eines Komplexonates^{5, 4} ohne weiteres nach (1) auch $\log K'$.

Außerdem vermag man der graphischen Darstellung³ den kleinstmöglichen p_H -Wert ($= p_{Hmin}$) zu entnehmen, bei dem gerade eben die quantitative Bildung eines Metallchelates erfolgt. In diesem Falle setzt man, wie weiter unten eingehender gezeigt wird, z. B. in Gleichung (1) für $\log K' = 7$ ein. Dann ergibt sich bei p_{Hmin} :

$$\log \alpha_H = \log K - 7 \quad (3)$$

* Mitteilung VIII dieser Reihe: diese Z. 150, 186 (1956).

Man sucht also in der graphischen Darstellung, bei welchem p_H -Wert ($= p_{Hmin}$) der um 7 verringerte $\log K$ -Wert des Chelates ($= \log \alpha_H$) erreicht wird. Auf diese Weise lassen sich auch die p_H -Werte ermitteln, bei denen eine erhebliche⁷ ($\log K' = 3$) bzw. vollständige¹ ($\log K' = 1$) Maskierung der Komplexbildung eben erzielt wird.

Nachfolgend wird gezeigt, daß es möglich ist, $\log \alpha_H$ leicht zu berechnen. Vor kurzem hat JACIMIRSKIJ¹ einige einfache Bedingungen für Komplexbildungstitrationen aufgestellt. Gleichungen, mit deren Hilfe sich z. B. die p_{Hmin} -Werte für die Komplextometrie mit EDTA ermitteln lassen, wurden mitgeteilt¹. Wird die scheinbare Stabilitätskonstante K' in diese Gleichungen eingeführt, so ergibt sich nach Umformen für einfach zusammengesetzte 1 : 1-Metallchelate:

$$1. \text{ Für Reaktion } M + HL = ML + H^+ : \\ \log K' = \log K + p_H - \log K_{HL} \quad (4)$$

$$2. \text{ Für Umsetzung } M + H_2L = ML + 2H^+ : \\ \log K' = \log K + 2 p_H - (\log K_{HL} + \log K_{H_2L}) \quad (5)$$

$$3. \text{ Für Gleichung } M + H_3L = ML + 3H^+ : \\ \log K' = \log K + 3 p_H - (\log K_{HL} + \log K_{H_2L} + \log K_{H_3L}) \text{ usw.} \quad (6)$$

$\left\{ \begin{array}{l} M = \text{Metall-Ion} \\ L = \text{als Base fungierender Ligand} \end{array} \right\}$ ohne Berücksichtigung einer Ladung

Die von JACIMIRSKIJ mitgeteilten Formeln zur Errechnung von p_{Hmin} stellen einen Spezialfall der Gl. (4) und (5) dar. In diesem Falle ist bei den gleichen Anfangskonzentrationen der beiden reagierenden Lösungen von 0,1 m und bei einer durch die Komplexdissoziation bedingten maximal erreichbaren Titrationsgenauigkeit von $\pm 0,1\%$ für $\log K' = 7$ zu setzen. Dabei wird die Volumenänderung bei der Titration nicht berücksichtigt. Diese Voraussetzungen werden auch weiterhin gemacht. Für EDTA ergibt sich dann z. B. im p_H -Bereich 2,67—6,16 :

$$p_{Hmin} = 11,71 - \frac{1}{2} \log K' \quad (7)$$

Tab. 1 unterrichtet über die nach JACIMIRSKIJ¹ berechneten $\log K'$ -Werte, die bei anderen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner und verschiedenen maximal möglichen Titrationsgenauigkeiten zur Berechnung von p_{Hmin} einzusetzen sind.

Tabelle 1

Maximal erreichbare Titrationsgenauigkeit %	log K'-Werte bei den Anfangskonzentrationen m		
	0,1	0,01	0,001
$\pm 0,1$	7	8	9
$\pm 1,0$	5	6	7

Wird wegen der aciditätsbedingten Dissoziation des Metallchelates $\log K' \leq 1$, so ist die Komplexbildungsreaktion vollkommen maskiert^{1*}. Dieses trifft z.B. für das Ca^{2+} -NTA-Chelat bei $p_H \leq 4,3$ und für den Mn^{2+} -EDTA-Komplex bei $p_H \leq 2,1$ zu. Bei $\log K' < 3$ tritt bei kleineren Konzentrationen der Reaktionskomponenten kaum noch eine Störung auf⁷.

Ein Vergleich der Gl. (1) und (4) zeigt, daß offensichtlich gelten muß:

$$-\log \alpha_H = p_H - \log K_{HL} \quad (8)$$

Analoge Überlegungen gelten auch für die anderen Gl. (5), (6), usw. Der $\log \alpha_H$ -Wert setzt sich also in (8), da $p_H = -\log [H]$ ist, aus den Logarithmen der Wasserstoff-Ionenkonzentration und der Stabilitätskonstante des Protonkomplexes HL zusammen. Der um diesen Betrag verringerte $\log K$ -Wert ist $\log K'$. Ausgehend vom alkalischen Gebiet werden also die Metallchelate des Komplexbildners mit steigender Acidität durch dessen eigene Protonenkomplexe, die nacheinander ins Spiel treten, zunehmend geschwächt. Protonen und Metall-Ionen konkurrieren somit in ihrer Koordinationstendenz. Diese Betrachtungsweise ermöglicht, die Schwächung von Metallchelaten durch Protonen oder weitere koordinationsfreudige Kationen sowie durch andere Komplexbildner oder Fällungsreaktionen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen.

Die in Gl. (1) einzusetzenden Werte für $-\log \alpha_H$ finden sich für einige Chelatbildner und verschiedene p_H -Bereiche in Tab. 2.

Für EDTA-Chelate mit einem $\log K$ -Wert von etwa 16,4 (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}) gilt im p_H -Bereich 3—6 annähernd die einfache Beziehung:

$$\log K' \approx 2 p_H \quad (9)$$

Die in Tab. 2 enthaltenen $\log \alpha_H$ -Werte für EDTA und NTA stimmen mit den Ergebnissen von SCHWARZENBACH³ weitgehend überein. Wird $\log \alpha_H$ als Funktion vom p_H -Wert graphisch dargestellt, so ergibt sich für jedes p_H -Gebiet eine Gerade. Vergleicht man übrigens die $\log \alpha_H$ -Werte der

Tabelle 2

Chelatbildner	p_H -Bereich	$-\log \alpha_H$
NTA	2,49 — 9,73	$p_H - 9,73$
NTA	1,89 — 2,49	$2 p_H - 12,22$
EDTA	6,16 — 10,26	$p_H - 10,26$
EDTA	2,67 — 6,16	$2 p_H - 16,42$
EDTA	2,00 — 2,67	$3 p_H - 19,09$
DCTA	6,12 — 11,70	$p_H - 11,70$
DCTA	3,52 — 6,12	$2 p_H - 17,82$
DCTA	2,40 — 3,52	$3 p_H - 21,34$
DTPA	8,61 — 10,48	$p_H - 10,48$
DTPA	4,29 — 8,61	$2 p_H - 19,09$
DTPA	2,79 — 4,29	$3 p_H - 23,38$
DTPA	1,86 — 2,79	$4 p_H - 26,17$

NTA Nitrilotriessigsäure⁴; EDTA Äthylendiamintetraessigsäure⁵; DCTA 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure⁵; DTPA Diäthylentriaminpentaessigsäure⁶.

* Allgemein hat bei dieser Bedingung das maskierende Reagens in einer Konzentration von 1 m vorzuliegen.

4 Chelatbildner in bezug auf die Festigkeit ihrer Metallkomplexe, so wird die im großen und ganzen bevorzugte Stellung der EDTA sichtbar.

In Tab. 2 (S. 251) werden bei der Abgrenzung zu berechnender p_H -Bereiche zwei Stellen hinter dem Komma angegeben. Hierfür sind nur formale Gründe maßgebend. Tatsächlich erfolgt die Protonierung in breiteren Pufferbezirken. Die angeführten Werte bezeichnen demnach die Mittelpunkte dieser Puffergebiete.

Einige Berechnungen von $\log K'$ -Werten sind in Tab. 3 sowie in den nachfolgenden Beispielen 1—4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Komplexonat	$\log K$	p_H	Berechnung für $\log K'$
Cu^{2+} — NTA	12,96	5,0	$12,96 + 5,0 - 9,73 = 8,23^*$
Fe^{3+} — NTA	15,87	2,0	$15,87 + 4,0 - 12,22 = 7,65$
Ca^{2+} — EDTA	10,70	10,0	$10,70 + 10,0 - 10,26 = 10,44$
Zn^{2+} — EDTA	16,50	3,5	$16,50 + 7,0 - 16,42 = 7,08$
Ni^{2+} — EDTA	18,62	2,2	$18,62 + 6,6 - 19,09 = 6,13$
Ca^{2+} — DCTA	12,1	10,0	$12,1 + 10,0 - 11,70 = 10,4$
Mn^{2+} — DCTA	16,8	4,0	$16,8 + 8,0 - 17,82 = 6,98$
Pb^{2+} — DCTA	19,7	3,0	$19,7 + 9,0 - 21,34 = 7,36$
Sr^{2+} — DTPA	9,48	10,0	$9,48 + 10,0 - 10,48 = 9,00$
Ba^{2+} — DTPA	8,62	7,0	$8,62 + 14,0 - 19,09 = 3,53$

* Die Stellenzahl sei hier und bei den anderen Rechenbeispielen kein Kriterium der Genauigkeit.

1. Berechnung des $\log K'$ -Wertes von Ni^{2+} -penten bei $p_H = 7$. penten = Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin. (Siehe S. 2—5³.) $\log K' = \log K + 4 p_H - 37,60$; $\log K_{\text{Ni}^{2+}\text{-penten}} = 19,3$; $(\log K'_{\text{Ni}^{2+}\text{-penten}})_{p_H=7} = 9,7$.

2. Berechnung des $\log K'$ -Wertes von Ni^{2+} -tren bei $p_H = 7$. tren = β, β', β'' -Triaminotriäthylamin. (Siehe S. 2—3³.) $\log K' = \log K + 3 p_H - 28,54$; $\log K_{\text{Ni}^{2+}\text{-tren}} = 14,4$; $(\log K'_{\text{Ni}^{2+}\text{-tren}})_{p_H=7} = 6,86$.

3. Ermittlung des $p_{H\text{min}}$ -Wertes ($\log K' = 7$) von Ni^{2+} -tren. $p_{H\text{min}} = 11,85 - \frac{1}{3} \log K$; $p_{H\text{min}} = 7,05$.

4. Berechnung des $\log K'$ -Wertes von Mg^{2+} -Erio T bei $p_H = 8$. Erio T = Eriochromschwarz T. (Siehe S. 26—27³.) $\log K' = \log K + p_H - 11,55$; $\log K_{\text{Mg}^{2+}\text{-Erio T}} = 7,0$; $(\log K'_{\text{Mg}^{2+}\text{-Erio T}})_{p_H=8} = 3,45$.

Zusammenfassung

Ausgehend von der JACIMIRSKIJ-Theorie über Komplexbildungstitrationen wird gezeigt, daß sich scheinbare Stabilitätskonstanten von einfach zusammengesetzten 1:1-Metallchelaten, die als Ligand eine Base enthalten, leicht berechnen lassen.

Literatur

¹ JACIMIRSKIJ, K. B.: Ž. anal. Chim. (Russisch) **10**, 94 (1955); vgl. diese Z. **149**, 197 (1956). — ² RINGBOM, A., and E. WÄNNINEN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 153 (1954); vgl. diese Z. **145**, 294 (1955). — ³ SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke 1955. — ⁴ SCHWARZENBACH, G., G. ANDE-

REGG, W. SCHNEIDER u. H. SENN: *Helv. chim. Acta* **38**, 1147 (1955). — ⁵ SCHWARZENBACH, G., R. GUT u. G. ANDEREGG: *Helv. chim. Acta* **37**, 937 (1954). — ⁶ WÄNNINEN, E.: *Suomen Kemistilehti B* **28**, 146 (1955). — ⁷ WEHBER, P.: diese Z. **149**, 419 (1956).

P. WEHBER, Kiel, Lantziusstr. 13

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Märk A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. X*

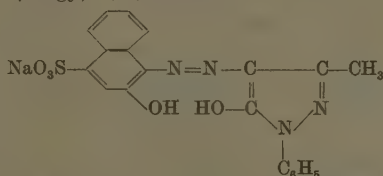
Eriochromrot B, ein neuer p_M -Indicator

Von

PETER WEHBER

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

Bei der Suche nach neuen Metallindicators, die sich für die Chelatometrie eignen, wurden einige Eigenschaften des Pyrazolonfarbstoffes Eriochromrot B (Geigy)**¹, I, studiert.



I

Dieser Farbstoff löst sich im sauren sowie im basischen Medium mit gelber Farbe. Die für einen Chelatbildner typische Flankierung der Azo-Gruppe durch zwei orthoständige OH-Gruppen ließ erhoffen, daß mit einigen Metall-Ionen anders als gelb gefärbte Komplexe entstehen. Tatsächlich sind die Komplexe mit den zweiwertigen Ionen von Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb und Mn schwach rosa bis rot gefärbt. Die schwächer gefärbten Indicatorchelate der Erdalkalien sind für eine visuelle Endpunktsermittlung weniger gut geeignet. Für die daneben genannten Metall-Ionen, die mit Eriochromrot B intensivere Färbungen ergeben, lassen sich chelatometrische Methoden ausarbeiten. In dieser Mitteilung wird vorerst die Bestimmung des Zinks und des Bleis mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung beschrieben.

I. Zinkbestimmung

1. Titration von Zink-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung bei p_H 10

Die im ammoniakalischen p_H 10-Puffer in Amminkomplexen gebundenen Zink-Ionen lassen sich mit EDTA, wie BIEDERMANN u.

* Mitteilung IX dieser Reihe: diese Z. **153**, 249 (1956).

** SCHULTZ-LEHMANN, 7. Auflage, Nr. 742.

SCHWARZENBACH¹ zeigten, gegen Eriochromschwarz T und nach MALÁT, SUK u. JENÍČKOVÁ¹⁰ gegen Brenzcatechinviolett als p_M -Indikatoren direkt titrieren. Auch Zincon soll sich bei p_H 9 zur Indication eignen, wie KINNUNEN u. MERIKANTO⁸ mitteilten. Eine Konzentration von 25 bis 40 mg Zink in 100 ml wird bei diesen Bestimmungen meist nicht überschritten^{14, 10}. Gegen Eriochromschwarz T lassen sich jedoch auch noch größere Zinkmengen gut titrieren.

Im Eriochromrot B steht nun eine weiterer p_M -Indicator zur Verfügung, der für die komplexometrische Zinkbestimmung bei p_H 10 sehr gut brauchbar ist. Das rote Eriochromrot B-Zink-Chelat wird durch EDTA zerlegt. Dabei kommt es zu einem scharfen Farbwechsel nach Gelb. Der Indicatumschlag ist reversibel. Hatte man der Lösung viel Indicator zugefügt, so findet ein Farbwechsel nach Orangegelb statt. In diesem Falle ist es günstig, die Färbung durch Zusatz von Eriogrün B nach einem grünlichen Gelb zu lenken. Diese Arbeitsweise ermöglicht, etwa bis zu 150 mg Zink in 100 ml zu bestimmen. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderen Indikatoren.

Experimentelles

Arbeitsweise. Etwa 80 ml der schwach sauren Zinkchloridlösung werden mit Natronlauge annähernd neutralisiert ($p_H \approx 6,5$). Dann setzt man so viel p_H 10-Puffer (35 ml 25%ige NH_3 -Lösung — 5,4 g NH_4Cl mit H_2O auf 100 ml) zu, bis sich ausgefallenes Zinkhydroxyd wieder gelöst hat. Nach Zugabe von 30–40 mg Indicator-mischung (Eriochromrot B „Geigy“ und $NaCl$ im Verhältnis 1:100 fein verrieben) wird bei Zimmertemperatur mit 0,1 m EDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Rot nach Gelb titriert. Der Zusatz von 1–2 Tropfen Eriogrün B „Geigy“ (0,1%ig in H_2O) verbessert den Farbumschlag.

Beleganalysen. Die 0,1 m Zinkchloridlösung wurde durch Lösen einer Zinkoxydeinwaage in Salzsäure bereitet. Die 0,1 m EDTA-Lösung (Herstellung nach¹⁵) wurde mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung eingestellt¹⁵. Es wurde aus 25 ml Büretten mit 0,05 ml Teilung titriert. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1

mg Zn			mg Zn		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
2,9	3,0	+0,1	36,0	36,1	+0,1
6,5	6,6	+0,1	39,3	39,4	+0,1
10,5	10,5	0,0	49,1	49,1	0,0
13,1	13,1	0,0	65,4	65,4	0,0
15,7	15,6	—0,1	88,3	88,5	+0,2
19,6	19,6	0,0	94,8	95,0	+0,2
21,9	22,2	+0,3	130,8	131,1	+0,3
26,2	26,3	+0,1	157,0	156,9	—0,1
32,7	32,7	0,0	320,5	320,5	0,0

Störungen. Geringe Magnesium- und Calcium-Ionenkonzentrationen lassen sich nach der von PRIBIL¹³ mitgeteilten Arbeitsweise mit Ammoniumfluorid maskieren. Dieses wird erst nach dem p_H 10-Puffer, aber vor

dem Indicator zur Lösung gefügt. Wenn man das Ammoniumfluorid schon der sauren, Calcium-Ionen enthaltenden Zinkchloridlösung zusetzt, erhält man in Übereinstimmung mit PŘIBIL¹³ Unterbefunde durch Adsorption. Diese betragen bei 13,1 mg Zn in Gegenwart von 37 mg Ca etwa 6—8%.

Barium-Ionen lassen sich selbst in größeren Konzentrationen mit Ammoniumsulfat tarnen. Dieses setzt man nach dem pH 10-Puffer zu. Dabei wird die Lösung durch den Bariumsulfatniederschlag stark trübe. Der Indicatorumschlag kann aber trotzdem unbeeinträchtigt gut erkannt werden. Damit ergibt sich z. B. eine bequeme und schnelle Zinkbestimmung in Lithopone. Hierfür wird eine Arbeitsweise im Anschluß an Tab. 2 mitgeteilt.

Weitere Störungen sind nicht untersucht worden. In Gegenwart von Fremd-Ionen durchgeführte Titrationsen enthält Tab. 2.

Tabelle 2

mg Zn			Fremdmetall in mg	Maskierung durch	Indicator- umschlag
gegeben	gefunden	Differenz			
13,1	13,0	—0,1	Mg ²⁺ 37	NH ₄ F	unscharf
13,1	12,9	—0,2	Mg ²⁺ 37	NH ₄ F	unscharf
13,1	13,1	0,0	Mg ²⁺ 101	NH ₄ F	unscharf mehrfach nachtitriert (Adsorption)
13,1	13,2	+0,1	Ca ²⁺ 37	NH ₄ F	scharf
13,1	13,2	+0,1	Ca ²⁺ 37	NH ₄ F	scharf
13,1	13,1	0,0	Ca ²⁺ 100	NH ₄ F	brauchbar
13,1	13,1	0,0	Ca ²⁺ 100	NH ₄ F	brauchbar
13,1	13,0	—0,1	Ba ²⁺ 450	3g (NH ₄) ₂ SO ₄	scharf
13,1	13,1	0,0	Ba ²⁺ 450	3g (NH ₄) ₂ SO ₄	scharf
13,1	13,1	0,0	Ba ²⁺ 1000	3g (NH ₄) ₂ SO ₄	scharf

Zinkbestimmung in Lithopone. Arbeitsweise: Die Einwaage wird im Titrierkolben mit 25 ml 4 n Salzsäure gekocht. Wenn kein H₂S mehr entweicht, setzt man einige Tropfen konz. Salpetersäure zu. Man kocht einige Minuten weiter, entfernt die Flamme und bringt das Volumen mit Wasser auf 75 ml. Nach dem Neutralisieren mit 2 n NaOH-Lösung werden einige ml pH 10-Puffer, 3 g (NH₄)₂SO₄, Indicatorgemisch sowie 2 Tropfen Eriogrün B-Lösung zugegeben. Die Titration erfolgt mit 0,1 m EDTA-Lösung.

2. Titration von Zink-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung bei pH 6,5

Wie BROWN u. HAYES² zeigten, lassen sich Zink-Ionen auch bei pH 6,8 gegen Eriochromschwarz T titrieren. Ein weiterer Metallindicator, der die komplexometrische Zinkbestimmung bei pH 5—7 erlaubt, ist das von CHENG u. BRAY³ beschriebene 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN).

Mit Eriochromrot B ist es ebenfalls möglich, Zink im schwach sauren Milieu zu bestimmen. Dabei wird die Lösung mit Natriumacetat oder besonders vorteilhaft mit Hexamethylentetramin¹⁷ auf p_H 6,5 gepuffert.

Experimentelles

Arbeitsweise. Etwa 80 ml der schwach sauren Zinkchloridlösung werden mit 2–3 g Hexamethylentetramin (krist., DAB 6, Riedel-de Haën A.G. Nr. 5035*) auf $p_H \approx 6,5$ gepuffert. Nach Zugabe von 30–40 mg Indicatormischung und 1 Tropfen Eriogrün B-Lösung wird bei Raumtemperatur mit 0,1 m EDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Rot nach Grünlich titriert. Der Indicator arbeitet reversibel.

Beleganalysen. Herstellung und Einstellen der Lösungen erfolgt wie unter 1 beschrieben. Tab. 3 gibt die Titrationsergebnisse wieder.

Tabelle 3

mg Zn			mg Zn		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
6,5	6,5	0,0	26,2	26,2	0,0
6,5	6,5	0,0	39,2	39,1	–0,1
13,1	13,1	0,0	52,3	52,3	0,0
16,4	16,4	0,0	65,4	65,3	–0,1
22,9	22,9	0,0			

Störungen. Kupfer(II)-Ionen werden durch EDTA bei p_H 6,5 quantitativ erfaßt. Außerdem ist das rote Kupfer(II)-Eriochromrot B-Chelat bei dieser Acidität so stabil, daß es während der direkten Titration nicht schnell genug durch EDTA zerlegt wird. Kupfer(II)-Ionen stören also.

Zur Beseitigung dieser Störung ist es üblich, zweiwertiges Kupfer in ammoniakalischer Lösung durch Überführung in den Kupfer(I)-cyanokomplex zu maskieren. Der daneben vorliegende Cyanokomplex des Zinks läßt sich anschließend mit Formaldehyd^{7,4} oder Chloralhydrat¹² selektiv demaskieren. Die dabei freigesetzten Zink-Ionen sind dann mit EDTA-Lösung titrierbar. — Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Kupfer(II)-Ionen mit Hydroxylamin oder Ascorbinsäure zu Kupfer(I)-Ionen zu reduzieren.

Ich stellte fest, daß sich der störende Einfluß nicht zu großer Kupfer(II)-Ionenkonzentrationen am einfachsten durch unmittelbare Maskierung mit Thioharnstoff (TH) ausschalten läßt. Setzt man der zu titrierenden sauren Lösung vor dem Urotropinzusatz etwa 1,5 g TH zu, so sind bis zu 12 mg Kupfer(II)-Ionen zu tarnen. Bei größeren Kupfer(II)-salzmengen fällt ein grobflockig werdender Niederschlag aus, der die Erkennung des Titrationsendes zunehmend erschwert. Die unmittelbare TH-Maskierung von Kupfer(II)- neben Zink-Ionen stellt gegenüber dem diffizilen Cyanid-Formalinverfahren einen erheblichen Fortschritt dar. Auch geringe Ionenkonzentrationen an 4 wertigem Platin und 2 wertigem Palladium lassen sich gegenüber Eriochromrot B mit TH tarnen. 4 wer-

* Das in Perform hergestellte Urotropin löst sich langsamer und ist deshalb weniger gut geeignet.

tiges Platin stört auch ohne Maskierung nicht, doch ist dann der Indicatorumschlag irreversibel. — In Gegenwart von Eriochromschwarz T können diese blockierend wirkenden Ionen der Platinmetallgruppe nur durch Kaliumcyanid getarnt werden. Durch die TH-Maskierung kommen wir also dem Bestreben, den Gebrauch des Kaliumcyanids in der Komplexometrie möglichst zu vermeiden, etwas näher.

Eine Störung durch Eisen(III)-Ionen wird ausgeschaltet, wenn man vor dem Urotropin etwas Ammoniumfluorid und Natriumchlorid zusetzt. Aluminium- und Titan(IV)-Ionen sind auf diese Weise nicht befriedigend zu maskieren. Die 2-wertigen Ionen von Cd, Mn, Pb, Co und Ni stören ebenfalls. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen. Einige Ergebnisse von Bestimmungen, die neben Fremdmetallen ausgeführt wurden, sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Tabelle 4

mg Zn			Fremdmetall in mg	Maskierung durch	Indicator- umschlag
gegeben	gefunden	Differenz			
13,1	13,0	—0,1	Cu ²⁺ 6,4	1,5 g Thio- harnstoff	scharf
13,1	13,0	—0,1	Cu ²⁺ 6,4	1,5 g TH	scharf
13,1	13,2	+0,1	Cu ²⁺ 12,7	1,5 g TH	scharf
13,1	13,0	—0,1	Cu ²⁺ 12,7	1,5 g TH	scharf
13,1	13,1	0,0	Pt ⁴⁺ —	1,5 g TH	scharf
13,1	13,1	0,0	Pt ⁴⁺ —	1,5 g TH	scharf
13,1	13,1	0,0	Pt ⁴⁺ —	—	scharf
					irreversibel
13,1	13,0	—0,1	Fe ³⁺ 11,2	NH ₄ F u. NaCl	scharf
13,1	13,0	—0,1	Fe ³⁺ 28,0	NH ₄ F u. NaCl	scharf
13,1	13,1	0,0	Fe ³⁺ 55,9	NH ₄ F u. NaCl	scharf

II. Bleibestimmung

1. Titration von Blei(II)-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung bei pH 10

Nach FLASCHKA⁵ lassen sich Blei(II)-Ionen bei pH 10 mit EDTA-Lösung direkt gegen Eriochromschwarz T als Indicator titrieren, wenn man als Hilfskomplexbildner Weinsäure benutzt. Dadurch wird ein Ausfallen von Blei(II)-hydroxyd vermieden. Da die Tartrat-Ionen auch auf das Eriochromschwarz T-Blei(II)-Indicatorchelate schwächend einwirken, ist der an sich scharfe Farbwechsel von Bläulichviolett nach Kornblumenblau etwas farbschwach.

Der noch schwächere rote Indicatorkomplex von Eriochromrot B mit Blei(II)-Ionen eignet sich in Gegenwart von viel Weinsäure überhaupt nicht mehr zur Endpunktsanzeige. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch umgehen. Der starke Hilfskomplexbildner Weinsäure wird durch einen schwächeren Komplexbildner ersetzt. Hierfür wählte man Acetat. Die

Acetat-Ionen vermögen jedoch nicht zu verhindern, daß beim Alkalisieren mit pH 10-Puffer Blei(II)-hydroxyd ausfällt. Wird einer solchen Lösung bei Zimmertemperatur EDTA-Lösung zugesetzt, so verschwindet das Blei(II)-hydroxyd nur äußerst langsam. Eine Titration ist somit nicht möglich. Es galt also, durch Zumischen eines zweiten stärkeren Komplexbildners die Lösungsgeschwindigkeit des Blei(II)-hydroxydes während der Titration hinreichend zu vergrößern unter gleichzeitiger Vermeidung einer zu weitgehenden Schwächung des Indicatorchelates. Dieses erreicht man durch Zugabe einer Messerspitze Seignettesalz. Wir haben es also hier mit einem auf die Titrationsverhältnisse genau abgestimmten Hilfskomplexbildner zu tun, der aus zwei Komponenten besteht. Der von Rot nach Gelb erfolgende Indicatorschlag ist unter diesen Bedingungen sehr kontrastreich. — Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß ein Ausfallen von basischen Bleisalzen zu vermeiden ist. Diese lösen sich bei der Titration nur äußerst langsam auf. Aus diesem Grunde muß vor dem Natriumacetatzusatz mit wenig Eisessig angesäuert werden.

Experimentelles

Arbeitsweise. Zu etwa 80 ml der schwach sauren Blei(II)-salzlösung gibt man einige Tropfen Eisessig. Dann werden etwa 13 g Natriumacetat-trihydrat sowie 70 mg Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) zugefügt. Dabei muß die Lösung klar bleiben. Nach dem Lösen dieser Reagentien setzt man 2—3 ml pH10-Puffer (35 ml 25%iges NH_3 + 5,4 g NH_4Cl mit H_2O auf 100 ml), 40 mg Indicatormischung (Eriochromrot B : NaCl = 1 : 100) sowie 1—3 Tropfen Eriogrün B (0,1%ig in H_2O) zu. Bei höheren Blei(II)-Ionenkonzentrationen ist jetzt ein weißer Niederschlag ausgefallen, der aber nicht stört. Die Titration erfolgt bei Zimmertemperatur unter kräftigem Umschwenken des Titrierkolbens mit 0,1 m EDTA-Lösung. Gegen Titrationsende klärt sich die Lösung. Der Endpunkt wird durch einen Farbumschlag von Rot nach Grünlich angezeigt. Dieser Farbwechsel ist reversibel.

Beleganalysen. Die 0,1 m Blei(II)-acetatlösung wurde aus Bleiacetat-trihydrat bereitet. Man säuerte diese Lösung mit etwas Eisessig an. Die Einstellung gegen EDTA-Lösung erfolgte nach einer vom Verf. bereits angedeuteten Arbeitsweise¹⁶:

10,00 ml etwa 0,1 m Blei(II)-acetatlösung wurden mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml gebracht. Man setzte 0,25 ml 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung, 2 g Natriumacetat-trihydrat sowie Variaminblau B-Base als Redoxindicator zu. Der pH-Wert betrug 5,5. Nachdem aus der Bürette 10 ml 0,1 m EDTA-Lösung zugeflossen waren, gab man 1—2 g Ammoniumrhodanid zu. Dann titrierte man die violette Lösung mit EDTA-Lösung bei Zimmertemperatur aus. Vom Ergebnis wurden 0,25 ml, die dem zugesetzten Volumen 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung entsprechen, abgezogen.

Die Titrationsen der in Tab. 5 (S. 259) enthaltenen Beleganalysen wurden mit 25 ml Büretten (0,05 ml-Teilung) ausgeführt. Wird berücksichtigt, daß einem Tropfen 0,1 m EDTA-Lösung etwa 0,7 mg Blei entsprechen, so sind die Titrationsergebnisse sehr zufriedenstellend.

Störungen. Die Bleibestimmung kann in Gegenwart solcher Ionen durchgeführt werden, die mit Cyanid maskierbar sind⁵ (da der log K-Wert von $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 10,3 beträgt, ist das gerade eben noch mög-

Tabelle 5

mg Pb			mg Pb		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
20,7	21,0	+0,3	207,2	206,5	-0,7
20,7	20,8	+0,1	248,5	248,5	0,0
41,4	41,0	-0,4	279,4	279,0	-0,4
72,4	72,0	-0,4	310,5	309,5	-1,0
103,4	103,3	-0,1	413,0	413,0	0,0
144,9	144,7	-0,2	497,0	496,0	-1,0
175,9	175,6	-0,3			

lich; $\log K$ von Pb^{2+} -EDTA = 18,04). Kleinere Barium-Ionenkonzentrationen lassen sich mit etwa 0,6 g Ammoniumfluorid maskieren. Dieses wird nach dem p_H 10-Puffer zugesetzt. Die analoge Tarnung von Calcium- und Magnesium-Ionen verläuft unbefriedigend. Einige Titrationsergebnisse, die in Gegenwart von Fremd-Ionen durchgeführt worden sind, enthält Tab. 6.

Tabelle 6

mg Pb			Fremdmetall in mg	Maskierung durch	Indicator- umschlag
gegeben	gefunden	Differenz			
41,4	41,4	0,0	Cu^{2+} 6,4	KCN	scharf
41,4	41,4	0,0	Cu^{2+} 63,5	KCN	scharf
41,4	41,8	+0,4	Zn^{2+} 6,5	KCN	scharf
41,4	41,4	0,0	Zn^{2+} 65,4	KCN	scharf
41,4	41,4	0,0	Ba^{2+} 28	0,6 g NH_4F	scharf
103,5	103,2	-0,3	Ba^{2+} 28	0,6 g NH_4F	scharf
62,1	60,8	-1,3	Ba^{2+} 112	0,6 g NH_4F	brauchbar

III. Eriochromrot B und Kupfer(II)-Ionen

Das rote Kupfer(II)-Eriochromrot B-Chelat eignet sich im p_H -Gebiet von 5—6 nicht zur Indicierung, da es gegenüber EDTA zu stabil ist. Senkt man aber den p_H -Wert ab, so werden die Verhältnisse günstiger. Dient Äthylalkohol als Lösung, so erfolgt schon bei p_H 4 ein scharfer Farbwechsel. Diese Beobachtung steht mit der von WÜNSCH¹⁹ im Einklang, der mit Eriochromschwarz T ähnliche Feststellungen machte. Da Komplexonate in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, wird deren Stabilität durch Zusatz von viel Äthanol erhöht. Dieses Verhalten muß mit dem des Indicatorchelates differieren. — Geht man bis auf p_H 2 herunter, so wird der Farbkomplex auch in wäßriger Lösung schnell zerlegt. Leider ist die Rosafärbung des Indicatorchelates etwas farbschwach, vor allem in Gegenwart einer höheren Konzentration des intensiv blauen Kupfer(II)-EDTA-Komplexes. Aus diesem Grunde ist diese Titration weniger empfehlenswert, doch lassen sich bei nicht zu hohen Anforderungen an die

Titrationsgenauigkeit etwa bis zu 10 mg Kupfer(II)-Ionen bestimmen. Dies zeigen die Ergebnisse der Tab. 7 (0,1 m EDTA-Lösung, Monochloraussigsäurepuffer, 20° C).

Tabelle 7

mg Cu			mg Cu		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
1,0	1,0	0,0	5,7	5,8	+0,1
1,9	2,1	+0,2	6,4	6,5	+0,1
2,5	2,6	+0,1	7,6	7,6	0,0
3,2	3,4	+0,2	8,9	8,9	0,0
3,8	3,9	+0,1	12,7	12,9	+0,2
4,8	4,8	0,0			

Bei der inversen Titration (EDTA mit 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung) ist der Farbwechsel besser erkennbar. Eine colorimetrische Endpunktermittlung könnte hier vielleicht Vorteile bringen.

Die Titration hat auch theoretisches Interesse. Bei $p_H = 2,0$ beträgt der $\log K'$ -Wert von Kupfer(II)-EDTA nur etwa 5,7¹⁸. Man vergleiche hierzu die Tab. 1 (S. 250) der vorhergehenden Mitteilung IX¹⁸, in der nach JACIMIRSKI⁶ der Zusammenhang zwischen dem $\log K'$ bei p_{Hmin} , den Anfangskonzentrationen der reagierenden Lösungen und der erreichbaren Titrationsgenauigkeit gegeben wird.

Da Eriochromrot B von LADENBAUER u. Mitarb.⁹ zur fluorimetrischen Mikrobestimmung von Gallium herangezogen wurde, müßten weitere Untersuchungen ergeben, ob sich dieser Farbstoff auch als Fluoreszenzindicator in der Chelatometrie eignet. Eriochromrot B bildet nach vorgenannten Autoren nicht nur mit Gallium, sondern auch mit Indium und Aluminium rot fluorescierende Komplexe. Daß eine solche Indication bei komplexometrischen Titrationen grundsätzlich möglich ist, wurde schon von PATROVSKÝ¹¹ gezeigt.

Zusammenfassung

Eriochromrot B ist ein gut geeigneter komplexometrischer p_M -Indicator, der in manchen Beziehungen Vorteile gegenüber anderen Indicatoren aufweist. Mit seiner Hilfe lassen sich z. B. bei p_H 6,5 Zink-Ionen und bei p_H 10 Zink- und Blei(II)-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung bestimmen. Bei der Zinkbestimmung im schwach sauren Milieu können kleinere Kupfer(II)-, Palladium(II)- sowie Platin(IV)-Ionenkonzentrationen mit Thioharnstoff (TH) maskiert werden. In ammoniakalischer Lösung ist die Zinktitration neben Bariumsulfat möglich. Dadurch läßt sich der Zinkgehalt in Lithopone ermitteln.

Das Verhalten von Kupfer(II)-Ionen zu Eriochromrot B und EDTA wird beschrieben.

Die komplexometrischen Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks analog. Über eine Manganbestimmung wird später berichtet.

Untersuchungen über p_M -Indikatoren werden an weiteren Pyrazolonfarbstoffen fortgesetzt.

Der I. R. GEIGY A.-G., Basel, danke ich für die freundliche Überlassung einiger Reagentien, insbesondere für Eriochromrot B. Herrn W. JOHANNSEN, dem Laboratoriumsleiter der Metallhütte Mark A.G., bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit verpflichtet.

Literatur

- ¹ BIEDERMANN, W., u. G. SCHWARZENBACH: *Chimia* (Zürich) **2**, 56 (1948). — ² BROWN, E. G., and T. J. HAYES: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **9**, 1 (1953); vgl. diese Z. **143**, 211 (1954). — ³ CHENG, K. L., and R. H. BRAY: *Analyt. Chemistry* **27**, 782 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956). — ⁴ FLASCHKA, H.: diese Z. **138**, 332 (1953). — ⁵ FLASCHKA, H., u. F. HUDITZ: diese Z. **137**, 172 (1952). — ⁶ JACIMIRSKIJ, K. B.: *Ž. anal. Chim.* (Russisch) **10**, 94 (1955); vgl. diese Z. **149**, 197 (1956). — ⁷ KINNUNEN, J., and B. MERIKANTO: *Chemist-Analyst* **41**, 76 (1952); vgl. diese Z. **143**, 212 (1954). — ⁸ KINNUNEN, J., and B. MERIKANTO: *Chemist-Analyst* **44**, 50 (1955); vgl. diese Z. **150**, 224 (1956). — ⁹ LADENBAUER, I.-M., J. KORKISCH u. F. HECHT: *Mikrochim. Acta* (Wien) **1955**, 1076; vgl. diese Z. **152**, 459 (1956). — ¹⁰ MALÁT, M., V. SUK u. A. JENÍČKOVÁ: *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **19**, 1156 (1954); vgl. diese Z. **145**, 201 (1955). — ¹¹ PATROVSKÝ, V.: *Chem. Listy* **47**, 1338 (1953); vgl. diese Z. **143**, 50 (1954). — ¹² PŘIBIL, R.: *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **18**, 783 (1953); vgl. diese Z. **142**, 455 (1954). — ¹³ PŘIBIL, R.: *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **19**, 64 (1954); vgl. diese Z. **143**, 301 (1954). — ¹⁴ SCHWARZENBACH, G.: *Die komplexometrische Titration*, S. 70. Stuttgart: Enke 1955. — ¹⁵ WEHBER, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — ¹⁶ WEHBER, P.: diese Z. **149**, 244 (1956). — ¹⁷ WEHBER, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — ¹⁸ WEHBER, P.: diese Z. **153**, 249 (1956). — ¹⁹ WÜNSCH, L.: *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **20**, 1107 (1955); vgl. diese Z. **150**, 227 (1956).

P. WEHBER, Kiel, Lantziusstr. 13

Mitteilung aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens und Halske AG, München

Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden

3. Mitteilung: Die Bestimmung des Aluminiums

Von
G. ECKERT

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 5. Juli 1956)

A. Einführung

Dem Kernmetall für Oxydkathoden werden stets geringe Mengen eines oder mehrerer Elemente zulegiert, die gegenüber dem Bariumoxyd der Emissionsmasse reduzierend wirken. Diese Zusatzelemente müssen also bei der Betriebstemperatur der Kathode eine größere Affinität zum Sauerstoff haben als Barium. In der Regel werden für diese Reduk-

tionsaktivierung Magnesium oder Aluminium verwendet. Ihr Anteil bewegt sich je nach Röhrentype in den meisten Fällen zwischen 0,1 bis 0,001 %. Die größte Schwierigkeit bei der quantitativen Bestimmung derartig kleiner Konzentrationen eines Elementes liegt in der einwandfreien Trennung des betreffenden Elementes von dem großen Überschuß des Grundmetalles. Bei Gehalten $< 0,1\%$ kommt man mit Hilfe der klassischen Trennungungsverfahren (Fällungen und dgl.) im allgemeinen nicht mehr durch einfache Erhöhung der Einwaage zum Ziel, abgesehen davon, daß bei kleinen Einzelobjekten wie etwa Kathoden oft nur wenig Material für die Analyse zur Verfügung steht. Ein besonders geeignetes Trennungungsverfahren bei quantitativen Spurenanalysen ist die positive wie auch negative selektive Extraktion, beruhend auf einer Verteilung zwischen zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Phasen.

So können bekanntlich Nickel und es begleitende Schwermetalle, wie Kobalt, Eisen, Mangan, Kupfer, sowie einige andere Elemente als Diäthylthiocarbamate in geeignete organische Lösungsmittel extrahiert werden, während Aluminium und Magnesium quantitativ in der wäßrigen Phase verbleiben. Auf diese Weise ließ sich eine störungsfreie photometrische Bestimmung kleiner Magnesiummengen in Nickellegierungen erreichen, die in einer vorangegangenen Mitteilung¹¹ beschrieben wurde. Auch für die Bestimmung von Aluminium in Kupfer mit Oxin wurde bereits vor einiger Zeit¹⁰ zur Trennung von Kupfer eine negative Selektion der Dithiocarbamate vorgeschlagen.

B. Die photometrische Bestimmung des Aluminiums

Für die quantitative Erfassung des Aluminiums nach der Carbaminat-trennung erschien die colorimetrische Bestimmung mit dem Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure („Aluminon“) als besonders geeignet. Einmal gehört die Farblackbildung zwischen diesem Reagens und Aluminium zu den empfindlichsten Reaktionen für Aluminium, und zum anderen sollte sich eine gleichzeitige Anwesenheit von Magnesium nicht störend auswirken¹³. Dagegen besagen einige Angaben im Schrifttum^{2, 6, 13, 15, 16}, daß diese Nachweisreaktion durch manche Schwermetalle gestört wird. Zu deren Entfernung wurden wiederholt eine Elektrolyse an der Quecksilber-Kathode^{7, 12, 14, 17}, wie auch eine Kupferrontrennung^{2, 7, 15, 18} empfohlen. Da es von Interesse war, festzustellen, inwieweit das Verfahren auch für die Aluminiumbestimmung in anderen Metallen und Legierungen geeignet ist, wurde der Einfluß verschiedener Metalle in Abhängigkeit von der Konzentration quantitativ untersucht*. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 (S. 263) wiedergegeben. Es ist das Verhältnis der gefundenen Aluminiummenge c zur vorgegebenen Menge Alumi-

* Bei der Entwicklung des Farblackes, die stark pH-abhängig ist, wurde nach der Arbeitsweise von CRAFT u. MAKEPEACE³ verfahren.

um c_0 (jeweils 10 μg Al) gegen den Logarithmus der Konzentration c_1 des betreffenden Fremdelementes aufgetragen. Man erkennt, daß Magnesium, Mangan, Molybdän (als Natriummolybdat) und Silicium (als Natriumsilicat) bis zu 500 μg keinen Einfluß zeigen; auch Nickel und Kobalt stören erst bei größeren Konzentrationen. Wolfram (als Na-Wolframat) erniedrigt die Extinktion bei Mengen > 100 μg W, kann aber vorher bereits beim Auflösen der Probe in Salpetersäure leicht als Wolframsäure abgeschieden werden. Eisen, Titan, Vanadium, Kupfer und Chrom erhöhen die Extinktion. Eisen bildet offenbar selbst einen Farblack und stört

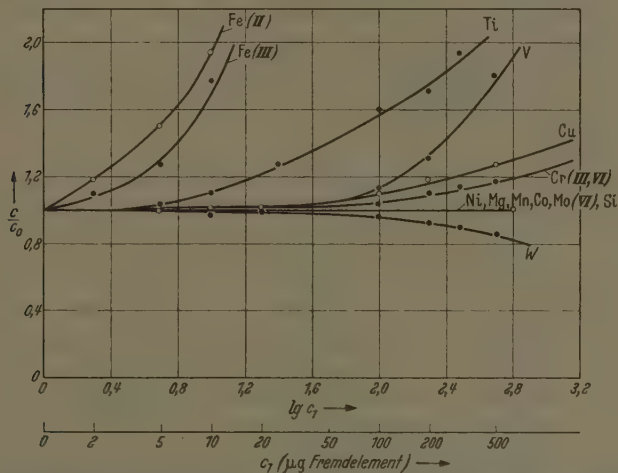


Abb. 1. Einfluß der Konzentration verschiedener Fremdelemente auf die Farblackbildung zwischen Aurintricarbonsäure und Aluminium. c gefundene Menge Aluminium (in μg). c_0 vorgegebene Menge Aluminium (jeweils 10 μg). c_1 zugesetzte Menge Fremdelement (in μg)

daher schon in geringen Spuren. Jedoch werden Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan bei der Carbaminattrennung bereits quantitativ entfernt. Auch Vanadium kann man bei der unter D beschriebenen Arbeitsweise bei Einhaltung eines bestimmten pH -Bereiches¹ quantitativ extrahieren. Eine gleichzeitige Gegenwart von Titan (bei einer Einwaage von 50 mg ein Gehalt $> 0,01\%$) oder Chrom würde dagegen eine zusätzliche Trennung erfordern, was vor allem bei der Anwendung auf Eisen- und Stahllegierungen zu beachten ist.

C. Die Extraktion der Dithiocarbamate des Nickels und anderer Schwermetalle

Je nach Art der Substituenten am Stickstoff zeigen Dithiocarbamate ein etwas unterschiedliches Verhalten^{5, 8, 9}. Um festzustellen, welche

Verbindung für die vorliegende Trennung die geeignetste ist, wurden nach der von GLEU u. SCHWAB⁵ angegebenen Arbeitsweise verschiedene disubstituierte Dithiocarbamate hergestellt, indem von folgenden Aminkomponenten ausgegangen wurde:

Diäthylamin („a-Carbaminat“; Natriumsalz im Handel erhältlich), Dimethylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Dimethylglyoxim (statt Amin kann auch Oxim umgesetzt werden⁶).

Hinsichtlich der Brauchbarkeit der betreffenden Dithiocarbaminsäure waren folgende Anforderungen zu stellen:

a) Überschüssiges Reagens sowie in der wäßrigen Phase etwa verbleibende Zersetzungsprodukte dürfen die Aluminiumbestimmung nicht beeinflussen.

b) Die Nickelverbindung soll hinreichende Löslichkeit (> 5 mg/10 bis 15 ml Solvens) in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel aufweisen, um eine quantitative Extraktion von etwa 50–100 mg Nickel in diskutablen Lösungsmittelmengen zu gewährleisten.

c) Der Verteilungskoeffizient der zu extrahierenden Schwermetallcarbaminat muß für das betreffende Lösungsmittelsystem entsprechend günstig sein, um eine in analytischem Sinne quantitative Extraktion in möglichst wenigen Ausschüttelungsgängen zu erreichen.

Es ergab sich, daß alle drei Punkte nur für Diäthylthiocarbaminat befriedigend erfüllt sind. Piperidindithiocarbaminat entspricht zwar ebenfalls den Punkten b und c, doch wurden nach der Ausschüttelung stets um 10–20% zu niedrige Werte für Aluminium gefunden. Die weiteren Ausführungen beziehen sich daher ausschließlich auf die Verwendung von Diäthylthiocarbaminat.

Von zahlreichen untersuchten Lösungsmitteln erwiesen sich im Sinne der Anforderungen b und c im wesentlichen einige Halogenkohlenwasserstoffe als geeignet, während Äther, höhere Alkohole und Ester ein zu geringes Lösungsvermögen für Nickelcarbaminat aufwiesen. Unter den Halogenkohlenwasserstoffen selbst fällt auf — vor allem beim Vergleich der verschiedenen chlorierten Verbindungen des gleichen Grundkohlenwasserstoffes —, daß diejenigen mit endlichem Dipolmoment, wie Äthylenchlorid, 1,2-Dichloräthylen, Trichloräthylen, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Monochlorbenzol oder Chloroform ein bedeutend größeres Lösungsvermögen (rd. eine Größenordnung oder mehr) aufweisen als solche mit dem resultierenden Moment Null (Perchloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff).

D. Arbeitsvorschrift

Die Einwaage wird so gewählt, daß voraussichtlich 3–20 μ g Aluminium zur Bestimmung gelangen. Nach dem Auflösen der Nickelprobe in möglichst wenig Salpetersäure (1 : 1) raucht man zur Überführung in die Chloride mit konz. Salzsäure zur Trockne ab und überspült nach dem Aufnehmen in bidestilliertem Wasser

in einen kalibrierten Schütteltrichter (Fassungsvermögen 50—100 ml). Man stellt mit 2 ml Ammoniumacetatpuffer (I) auf p_H 5,2 ein, fügt 2 ml Na-a-Carbaminatlösung (II) hinzu und extrahiert mit 15—20 ml Lösungsmittel (IV). Die Extraktion wird nach jeweiligem Zusatz von Na-a-Carbaminat (2 ml bzw. zuletzt 0,5 ml) solange wiederholt, bis die organische Phase völlig farblos bleibt. Bei Verwendung von Chloroform kann die organische Phase nach dem in der 2. Mitteilung dieser Reihe⁴ beschriebenen Verfahren zur gleichzeitigen Manganbestimmung verwendet werden. Allerdings ist zu beachten, daß man in diesem Falle bei der Ausschüttelung einen p_H -Wert von 6 einhalten muß (man arbeitet dann zweckmäßig mit der freien Diäthylthiocarbaminsäure, gelöst in Chloroform, ohne Pufferzusatz, wobei eine selbsttätige Abpufferung eintritt^{4, 11}).

Die wäßrige Phase wird in ein Becherglas abgelassen und auf dem Sandbad erhitzt, bis der Geruch nach organischem Lösungsmittel verschwunden ist. Man kühlt ab, überführt in ein 50 ml-Meßkölbchen und fügt 2 ml Ammoniumacetatpuffer (V) sowie 2 ml Aluminonlösung (III) hinzu. Die Kölbchen werden 20 min auf ein siedendes Wasserbad gesetzt. Nach dem Abkühlen füllt man mit bidestilliertem Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion*. Der Aluminiumgehalt wird einer entsprechenden Eichkurve entnommen.

Reagentien

(I) *Ammoniumacetatpuffer*. 470 ml konz. Ammoniak werden unter Kühlung allmählich mit 430 ml Eisessig versetzt und mit bidestilliertem Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

(II) *Na-a-Carbaminat*. 5,7 g Natriumdiäthylthiocarbaminat werden in bidestilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird auf ein Gesamtvolumen von 100 ml verdünnt.

(III) *Aluminonlösung*. Man löst 100 mg des Ammoniumsalzes der Aurintricarbonsäure (p.a. Merck) und 0,5 g Gelatine (Gelatine pulv., Merck 4078) in etwa 50 ml bidestilliertem Wasser, versetzt mit 10 ml Ammoniumacetatpuffer (I) sowie mit 20 ml einer 2%igen Lösung von Benzoesäure in Methanol und füllt mit bidestilliertem Wasser zu 100 ml auf.

(IV) *Lösungsmittel*. Von den unter C genannten Lösungsmitteln wurden mit praktisch gleichem Erfolg Äthylenchlorid, Chloroform und Trichloräthylen für die Ausschüttelung verwendet. Es erwies sich als notwendig, die Lösungsmittel bei jeder Neuanlieferung einer Charge in folgender Weise auf Beeinflussung der Extinktion zu prüfen:

10 ml bidestilliertes Wasser sowie 10 μ g Aluminium (Nitrat oder Chlorid) in 10 ml bidestilliertem Wasser werden mit je 2 ml Ammoniumacetatpuffer (I) und 2 ml Na-a-Carbaminatlösung (II) versetzt und mit 15 ml des betreffenden Lösungsmittels 2 min durchgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird sodann in entsprechender Weise angefärbt wie oben angegeben. Die gemessenen Extinktionswerte vergleicht man mit denen, die bei Anfärbung von Testproben ohne Durchschüttelung mit Lösungsmittel und Carbaminat abgelesen werden.

a) *Chloroform* ist nur brauchbar, wenn bei dem Test keine merklichen Extinktionserhöhungen auftreten. Nicht alle Präparate verschiedener Hersteller und verschiedener Liefer-Chargen des gleichen Herstellers waren trotz gleicher Reinheitsbezeichnung in dieser Hinsicht brauchbar. Es konnte noch kein Reinigungsverfahren gefunden werden, das in diesen Fällen die Extinktionserhöhung beseitigt.

b) *Äthylenchlorid und Trichloräthylen*. Bei einigen Liefer-Chargen dieser beiden Lösungsmittel wurden bei dem Test gelegentlich Extinktionserniedrigungen festge-

* Wir benutzten das LANGE-Colorimeter mit Filter VG 9 und Küvetten von 30 mm Schichtdicke.

stellt; sie ließen sich jedoch in allen Fällen beseitigen, indem das Lösungsmittel mit Aktivkohle (etwa 20 g für etwa 2 kg Lösungsmittel) versetzt, gut durchgeschüttelt und 1—2 Tage stehen gelassen wurde. Nach dem Abfiltrieren wiederholte man den Test.

In der Tab. 1 sind die Analysenwerte einiger Teste zusammengestellt. Es ergibt sich eine relative Standardabweichung der Methode von $\pm 6\%$. Das Verfahren ist in gleicher Weise für die Bestimmung des Aluminiums in Eisen und dessen Legierungen geeignet. Allerdings ist es in diesem Falle wegen der etwas geringeren Löslichkeit des Eisencarbaminates auf Aluminiumgehalte $> 0,05\%$ beschränkt. Folgende Legierungspartner

Tabelle 1

Lfd. Nr.	verwendetes Lösungsmittel	Grundmetall	zugesetztes Al in μg	gefundenes Al in μg	relativer Fehler in %
1	Äthylenchlorid	20 mg Ni	5,0	5,1	+ 2
2		20 mg Ni	10,0	10,0	$\pm$ 0
3		50 mg Ni	5,0	5,3	+ 6
4		50 mg Ni	10,0	10,1	+ 1
5		20 mg Ni	10,0	9,9	— 1
6	Äthylenchlorid (mit Aktivkohle vorbehandelt)	20 mg Ni	10,0	9,9	— 1
7		20 mg Ni	10,0	10,0	$\pm$ 0
8		20 mg Ni	5,0	5,8	+ 16
9		20 mg Ni	5,0	5,6	+ 12
10		20 mg Ni	10,0	10,9	+ 9
11		20 mg Ni	10,0	10,5	+ 5
12		20 mg Ni	15,0	13,2	— 12
13		12 mg Ni	10,0	10,1	+ 1
14	Chloroform	20 mg Ni	10,0	10,1	+ 1
15		20 mg Ni	10,0	9,8	— 2
16		20 mg Ni	10,0	9,9	— 1
17		12 mg Ni	5,0	4,9	— 2
18		12 mg Ni	10,0	10,0	$\pm$ 0
19		12 mg Ni	15,0	14,4	— 4
20		50 mg Ni	5,0	5,1	+ 2
21		50 mg Ni	7,0	7,0	$\pm$ 0
22		50 mg Ni	10,0	9,0	— 10
23		50 mg Ni	13,0	14,2	+ 9
24		50 mg Ni	15,0	15,2	+ 1,3
25	Trichloräthylen (mit Aktivkohle vorbehandelt)	20 mg Ni	10,0	10,7	+ 7
26		20 mg Ni	10,0	10,6	+ 6
27	Chloroform	5,0 mg Fe	5,0	5,8	+ 16
28		5,0 mg Fe	10,0	10,6	+ 6
29		1,0 mg Fe	10,0	9,5	— 5
30		0,2 mg Fe	10,0	9,7	— 7
31		5,0 mg Fe	5,0	5,0	$\pm$ 0
32		5,0 mg Fe	10,0	9,2	— 8

stören nicht oder werden unter den beschriebenen Versuchsbedingungen durch die Carbaminattrennung quantitativ entfernt: Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Vanadium, Blei, Zink, Cadmium, Zinn und Silicium. Wolfram, Titan und Chrom dagegen erfordern eine zusätzliche Trennung vor der Bestimmung.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte (0,1—0,002% Al) in Nickellegierungen für Oxydkathoden beschrieben. Die Trennung des Aluminiums von dem großen Nickelüberschuß und anderen Schwermetallen wird durch negative Extraktion der Diäthylthiocarbamate in bestimmten Halogenkohlenwasserstoffen erreicht. Anschließend kann Aluminium mit dem Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure photometrisch bestimmt werden. Der Einfluß verschiedener Elemente auf die Farblackbildung wurde quantitativ untersucht.

Das beschriebene Verfahren ist auch für die Aluminiumbestimmung in Eisen und Eisenlegierungen geeignet.

Bei der Durchführung der beschriebenen Untersuchungen wurde ich von Frl. E. BAUERSACHS unterstützt. Herrn Dr. W. SCHMIDT, Röhrenfabrik der Siemens u. Halske AG, danke ich für wertvolle Diskussionen.

Literatur

¹ BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — ² CODELL, M., and G. NORWITZ: *Analyt. Chemistry* **25**, 1437 (1953); vgl. diese Z. **144**, 53 (1955). — ³ CRAFT, C. H., and G. R. MAKEPEACE; *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **17**, 206 (1945); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948). — ⁴ ECKERT, G.: diese Z. **148**, 14 (1955). — ⁵ GLEU, K., u. R. SCHWAB: *Angew. Chem.* **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — ⁶ KOSEL, G. E., and W. F. NEUMAN: *Analyt. Chemistry* **22**, 936 (1950). — ⁷ LUKE, C. L.: *Analyt. Chemistry* **24**, 1122 (1952); vgl. diese Z. **140**, 308 (1953). — ⁸ MALISSA, H., u. F. F. MILLER: *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* (Wien) **40**, 63 (1953); vgl. diese Z. **143**, 364 (1954). — ⁹ MALISSA, H., u. E. SCHÖFFMANN; *Mikrochim. Acta* (Wien) **1955**, 187; vgl. diese Z. **150**, 280 (1956). — ¹⁰ MILLER, F. F., K. GEDDA u. H. MALISSA: *Mikrochim. verein. Mikrochim. Acta* (Wien) **40**, 373 (1953); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954). — ¹¹ NODDACK, W., G. ECKERT u. K. RIEDEL: diese Z. **147**, 417 (1955). — ¹² PRICE, J. B., and S. T. PAYNE: *Analyst* **74**, 641 (1949); vgl. diese Z. **132**, 149 (1951). — ¹³ ROBERTSON, G.: *J. Sci. Food Agric.* **1**, 59 (1950); vgl. *Chem. Zbl.* **1952**, 2737. — ¹⁴ SCHERRER, J. A., and W. D. MOGERMAN: *J. Res. nat. Bur. Standards* **21**, 105 (1938); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948). — ¹⁵ SHORT, H. G.: *Analyst* **75**, 420 (1950); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52). — ¹⁶ SMITH, S. B., and J. M. SHUTE: *J. chem. Educat.* **32**, 380 (1955); vgl. diese Z. **149**, 154 (1956). — ¹⁷ STEELE, M. C.: *Amer. Foundryman* **25**, 56 (1954); vgl. *Chem. Zbl.* **1954**, 8175. — ¹⁸ STRAFFORD, N., and P. F. WYATT; *Analyst* **72**, 54 (1947); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948). —

Dr. G. ECKERT, in Firma Siemens-Halske AG, München 8, St. Martinstraße 76

Beitrag zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Ergothionein

Von

A. KORNHAUSER und M. PERPAR

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1956)

Ergothionein ist eine organische Base, die aus Mutterkorn isoliert worden ist⁶ und die sich auch im Blut der Menschen und Tiere vorfindet⁴, in welchem sie eine Komponente der Erythrocyte mit antithyroidischer Wirkung^{1, 7} bildet. Für die Base waren bisher nur wenige analytische Verfahren bekannt. Diese Methoden beruhen auf der Farbreaktion des Ergothioneins mit Diazobenzolsulfosäure, die in stark alkalischem Medium eine rotgefärbte Verbindung liefert³, oder auf einer nicht spezifischen Reaktion mit Phosphorwolframsäure, mit welcher eine Ergothioneinlösung ein Reaktionsprodukt blauer Farbe liefert. In einem bestimmten Konzentrationsbereich ist das BEERSche Gesetz bei diesen Reaktionen erfüllt und die Konzentration an Ergothionein kann somit photometrisch ermittelt werden^{2, 5}.

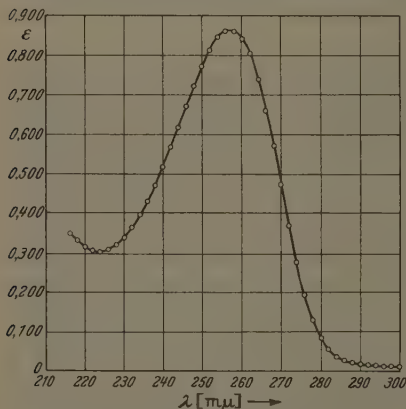


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Ergothionein (wässrige Lösung von 0,0157 mg Ergothionein/ml)

Ein wesentlicher Nachteil der Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure ist die geringe Beständigkeit der roten Farbe, weshalb photometrische Messungen

nur innerhalb eines relativ kurzen Zeitintervalls (10–30 min nach dem Reagenszusatz) durchgeführt werden können. Nach Ablauf dieser Zeit geht die Farbe allmählich in Gelb über, schließlich wird die Lösung vollkommen farblos. Wie bei sämtlichen Diazoreaktionen muß bei der Durchführung der Reaktion niedrige Temperatur eingehalten werden; trotzdem ergeben sich nicht immer gut reproduzierbare Werte.

Bessere Resultate konnten wir mit Hilfe der UV-Absorptionsanalyse erzielen. Messungen der Absorption von Ergothioneinlösungen verschiedener Konzentrationen ließen ein deutliches Absorptionsmaximum bei $257\text{ m}\mu$ erkennen. Mit einer wäßrigen Ergothioneinlösung ($0,0157\text{ mg/ml}$) wurde zwischen 216 und $300\text{ m}\mu$ das Absorptionsspektrum aufgenommen, das in Abb. 1 (S. 268) wiedergegeben ist. Wie man sieht, ist das Absorptionsmaximum bei $257\text{ m}\mu$ stark ausgeprägt.

Weitere Versuche ergaben, daß im Konzentrationsbereich zwischen $0,003$ und $0,03\text{ mg/ml}$ das BEERSche Gesetz seine volle Gültigkeit besitzt. Die Messungen wurden mit dem Spektralphotometer nach Beckman in 1 cm -Küvetten ausgeführt. Tab. 1 und Abb. 2 zeigen den geradlinigen Verlauf der Eichkurve.

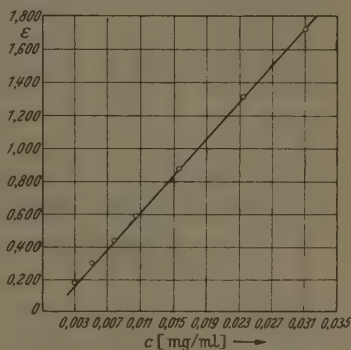


Abb. 2. Eichkurve für Ergothionein

Die Methode besitzt gegenüber den anderen, oben erwähnten, einige Vorteile. An erster Stelle ist die Genauigkeit der Methode, die stets übereinstimmende Resultate liefert, zu erwähnen. Die Messungen sind von der

Tabelle 1

Konzentration mg / ml	0,0031	0,0052	0,0079	0,0105	0,0157	0,0236	0,0314
Extinktion	0,117	0,289	0,434	0,579	0,859	1,30	1,72

Zeit unabhängig, außerdem entfallen alle Reagens- und Vergleichs-Lösungen. Die Bestimmung läßt sich auch mit sehr verdünnten Lösungen durchführen, so daß die Methode zur Bestimmung von Ergothionein in Einzelsklerotien geeignet ist.

Frau Ing. T. AVŠIČ SERNEC, die uns die Messungen mit dem Spektralphotometer ermöglichte, sei an dieser Stelle unser herzlichster Dank zum Ausdruck gebracht.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur UV-spektrophotometrischen Bestimmung des Ergothioneins beschrieben. Die Methode liefert gut reproduzierbare Resultate und bedarf keiner Reagens- und Vergleichslösungen, die nur schlecht beständig sind. Für den Konzentrationsbereich von $0,003$ bis $0,03\text{ mg}$ Ergothionein/ml ist das BEERSche Gesetz voll erfüllt. Die Methode ist auch für Ergothioneinbestimmungen in Einzelsklerotien geeignet.

Literatur

¹ ASTWOOD, E. B., and M. M. STANLEY: *Lancet* **2**, 905 (1947). — ² HUNTER, G.: *Biochemic. J.* **22**, 4 (1928). — ³ HUNTER, G.: *Canad. J. Res. (Sect. E)* **27**, 230 (1949); vgl. diese Z. **133**, 461 (1951). — ⁴ HUNTER, G., and B. A. EAGLES: *J. biol. Chemistry* **65**, 623 (1925); **72**, 123 (1927). — ⁵ KORNHAUSER, A., u. M. PERPAR: *Acta pharmac. jugosl.*, im Druck. — ⁶ TANRET, C.: *J. pharmac. Chim.* **30**, 145 (1909). — ⁷ WILSON, M. L., and D. A. MCGINTY: *Amer. J. Physiol.* **156**, 377 (1949).

Frau Prof. Dr.-Ing. MARIJA PERPAR, Ljubljana, Vegova 4 (Jugoslawien)

Aus dem Analytischen Laboratorium der Imhausen Werke GmbH., Witten/Ruhr

Beitrag zum Nachweis von Gammexan neben DDT in Schädlingsbekämpfungsmitteln

Von

EDGAR WEBER

(Eingegangen am 14. Juli 1956)

Mehrfache Anfragen lassen es geboten erscheinen, die Arbeitsvorschrift zu dem Aufsatz des obigen Themas in dieser Zeitschrift **134**, 32 (1951) etwas ausführlicher zu gestalten und auf Seite 35, Abs. 4, wie folgt zu erweitern:

Nachdem die Benzoldämpfe übergetrieben worden sind, wird die Heizung abgestellt. Der Inhalt der Nitriervorlage, im folgenden als Nitriersäure bezeichnet, wird in einen kleinen reagensglasförmigen Scheidetrichter von etwa 25 ml Rauminhalt entleert. Die Nitriervorlage wird 3mal mit je 3 ml Wasser nachgespült und anschließend 2mal mit je 3 ml Äther. Washwässer und Äther werden zu der abgekühlten Nitriersäure in den Scheidetrichter gegeben. Es wird durchgeschüttelt. Nach einer kurzen Absetzzeit haben sich die Schichten scharf getrennt. Die Nitriersäure wird abgezogen und noch 2mal mit je 3 ml Äther ausgeschüttelt. Die im Scheidetrichter gesammelten Ätherauszüge werden 2mal mit 3 ml Wasser gewaschen. Nach Entfernung des letzten Washwassers gibt man ein Siedesteinchen zu und destilliert den Äther direkt aus dem Scheidetrichter durch einen kleinen, abwärts geneigten Kühler ab, indem man den Scheidetrichter von den Dämpfen eines siedenden Wasserbades bestreichen läßt. (War Hexachloreyclohexan zugegen, dann riecht meist schon der Rückstand nach Nitrobenzol.)

Nun wird die Salzsäure aus der Reduktionsvorlage in den Scheidetrichter gegossen, mit 1 ml konzentrierter Salzsäure aufgefrischt und das Nitrobenzol durch Zugabe von etwas Zink zu Anilin reduziert. Nach einer Reduktionszeit von etwa 15 min wird mit 4–5 ml 20%iger Natronlauge alkalisiert und die alkalische Lösung 1mal mit 4 ml und 2mal mit je 3 ml Äther ausgeschüttelt. Die im Scheidetrichter gesammelten ätherischen Auszüge, die gegebenenfalls das Anilin enthalten, werden 2mal mit 2–3 ml Wasser gewaschen. Nach Entfernung des letzten Washwassers destilliert man den Äther nach vorheriger Zugabe eines Siedesteinchens in der vorgeschriebenen Weise entweder aus einem Reagensglas oder aus dem Scheidetrichter direkt ab. (Geruch nach Anilin, wenn Hexachloreyclohexan vorhanden war.) Der Rückstand wird mit 1 ml Wasser durchgeschüttelt.

Es ist zweckmäßig, die Indophenolreaktion nicht gleich mit der Gesamtmenge des Anilinwassers durchzuführen, sondern zunächst nur mit einigen Tropfen in einem entsprechend kleinen Reagensglas unter Zufügung von 1–2 Tropfen Chlorkalklösung. Bei Anwesenheit von Anilin entsteht die bekannte blauviolette Färbung, die je nach der Menge Anilin nach einigen oder erst nach mehreren Minuten wieder verblaßt. Bei sehr wenig Anilin ist die Färbung oft nur einen Augenblick sichtbar.

Die Hauptmenge des Anilinwassers mit einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt, ergibt, wenn wenigstens 5 mg Hexachlorcyclohexan vorgelegen haben, eine stark positive Reaktion. Der Farbton des Indophenols hält sich oft mehrere Stunden, sodaß man das HCCH colorimetrisch oder spektrophotometrisch bestimmen kann.

Die RUNGESCHE Indophenolreaktion wird bekanntlich nur vom freien Anilin gegeben und nicht von seinen Salzen. Ein Überschuß an Chlorkalk ist zu vermeiden, da er bei Anwesenheit von nur sehr kleinen Mengen Anilin die entstehende geringe Menge Indophenol wieder zerstört.

Dr. E. WEBER, Witten/Ruhr, Humboldt-Str. 9

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. Die Anwendung spektrographischer Lösungs- und Pulververfahren zur Analyse vielfältig zusammengesetzter Proben behandeln P. R. BEALE und D. A. POYNTER¹ in einem zusammenfassenden Referat, in dem die bekannten Methoden aufgezählt und kurz geschildert werden. Ihre Anwendbarkeit für die festen Materialien ergibt sich daraus, daß diese zum Zweck der spektrochemischen Analyse gelöst oder pulverisiert werden können. Die Angaben über die erstmalige Anwendung der verschiedenen Verfahren sind lückenhaft. Nur englischsprachige Arbeiten sind hierbei berücksichtigt.

J. VAN CALKER

Verfahren zur visuellen Auswertung bei der quantitativen spektrographischen Mineralanalyse. Zur Auswertung einer großen Anzahl von Spektren verwenden F. HEGEMANN und H. KOSTYRA² visuelle Meßmethoden, wie sie von O. LEUCHS³ auf der Basis der „homologen Linienpaare“ nach W. GERLACH oder von N. W. H. ADINK⁴ beschrieben worden sind. Voraussetzung dazu ist, daß die geforderte Genauigkeit eine solche visuelle Auswertung zuläßt. Zu der erstgenannten Methode werden Vergleichstafeln benötigt, auf denen Ausschnitte des zu untersuchenden Spektrums mit den andersfarbig markierten Analysenlinien in der Vergrößerung des Spektrenprojektors gezeichnet sind. Auf diesen Tafeln sind die Linien des nachzuweisenden Elementes durch Querstriche jeweils mit solchen Bezugslinien verbunden, deren Schwärzung bei einer bestimmten Konzentration gleich der der Analysenlinie ist. Die Konzentration ist eingetragen, so daß unter dem Projektor schnell die Bezugslinien aufgefunden werden können und gleichzeitig der Gehalt abgelesen werden

¹ Metallurgia (Manchester) 52, 253–261 (1955). British Non-Ferrous Metals Res. Assoc. London.

² Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 8, 319–325 (1955). Techn. Hochsch. München.

³ LEUCHS, O.: Diss. Univ. München.

⁴ Spectrochim. Acta 4, 36 (1950); vgl. diese Z. 151, 51, 196 (1956).

kann. Zu dem Verfahren nach ADDINK benötigt man die auch dort beschriebenen s. p. d.-Skalen. Das sind Papierstreifen mit aufkopierten Spektrallinien verschiedener, abgestufter Schwärzungen. Die Herstellung, Eichung und Handhabung dieser Skalen wird eingehend beschrieben. Je nach der Anwendung können die Skalen zur Schwärzungs- oder Intensitätsmessung geeicht werden. Die Verfasser berichten weiter über eine spezielle Ausführung der s. p. d.-Auswerter, die mit zwei beweglichen Skalen, einem Ableseläufer und festen Konzentrationsleitern versehen sind, so daß auch hier direkt die Gehalte abgelesen werden können. Außerdem bieten sie die Möglichkeit, Unregelmäßigkeiten in der Belichtung zwischen den einzelnen Spektren durch Differenzbildung der s. p. d.-Werte der Analysen- und einer Bezugslinie auszugleichen. Es wird berichtet, daß die Reproduzierbarkeit der s. p. d.-Messungen $\pm 6,8\%$ vom Meßwert beträgt. Als Anwendungsbeispiel werden Abbrandkurven und Eichkurven für *Zinkblende* gebracht, die mit Hilfe der s. p. d.-Skala gewonnen wurden. — Die wiedergegebene Untersuchung über den Einfluß des Untergrundes auf die Intensitätsmessung gibt einen Anhalt über die Anwendungsmöglichkeit. Richtigzustellen wäre hier allerdings, daß sich aus der s. p. d.-Meßanordnung keine automatisch wirksame Korrektur des Untergrundes ergibt. Mit der s. p. d.-Skala wird die Schwärzungsdifferenz zwischen der Linie mit ihrem Untergrund und dem Untergrund gemessen. Das ist keine Untergrundkorrektur. Mit dieser Überlegung lassen sich auch die Ergebnisse über den Einfluß des Untergrundes zwanglos deuten.

F. ROSENDAHL

Beiträge der Radiochemie zur Theorie der chemischen Analyse. T. SCHÖNFELD¹ versucht an Hand von ausgewählten Beispielen einen allgemeinen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von radioaktiven Nukliden bei der Ausarbeitung und Überprüfung der phys.-chem. Grundlagen von Analysen zu geben. Besprochen werden: Fällung und Mitfällung; Adsorption an Niederschlägen, Gefäßwandungen und Filtermedien; Verteilung zwischen flüssigen Phasen; Austausch an Ionenaustauschern (55 Literaturzitate).

H. MÜNZEL

Die Darstellung von radiochemisch reinen Cersalzen (frei von α -aktiven Substanzen) die als Träger für 3- und 4 wertige Ionen, z. B. in der Urinanalyse, benötigt werden, beschreiben M. L. SALUTSKY, H. W. KIRBY und L. L. QUILL². Die Reinigung geschieht durch fraktionierte Kristallisation des Magnesiumdoppelnitrats und des Ammoniumhexanitratocerats(IV), sowie durch fraktionierte Fällung von Cer(IV)-jodat. Es wird gezeigt, daß sich CeO_2 mit einer Anfangsaktivität von 341 Imp./Std./mg Ce durch 5 Fraktionierungen als $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ auf eine Aktivität von $< 0,5$ Imp./Std./mg Ce in der Kopffraktion bringen läßt. Die Fraktionierung als $3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ führt hingegen zu einer Anreicherung der Aktivität in der Kopffraktion, während die Schwanzfraktionen frei von Aktivität sind. Die Fällung von $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ mit einem Unterschuß von JO_3 führt zwar ebenfalls zu einer wirksamen Anreicherung der Aktivität im Niederschlag, ist jedoch als großtechnisches Verfahren zu kostspielig. Die Aktivität wird als von Th herrührend erkannt; sie ist in Ce(IV)-Salzen stets stärker als in Ce(III)-salzen, was darauf schließen läßt, daß bei der großtechnischen Darstellung von Ce(IV)-salzen das Th angereichert wird. Neue Reinheitsforderungen für Ce-Salze in bezug auf Radioaktivität werden aufgestellt; die Aktivität soll 1 Imp./Std./mg Ce nicht überschreiten. Ein Verfahren zur radiochemischen Reinheitsprüfung von p.a.-Cersalzen wird beschrieben. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. F. WEIGEL

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1050—1067. Univ. Wien.

² Analyt Chemistry 27, 1960—1962 (1955). Monsanto Chemical Co., Miamisburg, Ohio u. State Univ. East Lansing, Mich. (USA).

Bemerkungen zur Lumineszenzmikroskopie F. DANGEL¹ weist auf einige teils neue, teils bekannte Anwendungsmöglichkeiten der Analysenquarzlampen hin (Niederdrucklampen mit Strahlungsschwerpunkt $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ und Hochdrucklampen [$\lambda = 3660$]). Mit ersteren kann Molybdän in Scheeliten durch weißliche oder gelbliche Fluoreszenz nachgewiesen werden. Bariumtitantrisilicate (Benitoite) zeigen blaue Fluoreszenz (mit $3660 \text{ \AA}$ dagegen rote). Zusatz eines geeigneten Adsorptionsmittels, z. B. MgO oder Kaolin ermöglicht Verfeinerung des Nachweises von Erdöl oder von Fäkalien in Brunnenwassern. Bei Bränden können durch den Nachweis der Zinkoxydfluoreszenz aus Zinkblechverschalungen Zonen höherer und niederer Temperaturen abgegrenzt werden. Lötrohrproben gestatten technisches Zink (mit Cadmiumspuren) von reinem Zink unter der Quarzlampe zu unterscheiden. Auch im Bergbau ist in manchen Fällen die Feststellung von Flugstaub möglich, da manche Sprengstoffe durch UV-Licht sichtbar gemacht werden können. Die Abnahme der Festigkeit von Schottermaterial kann unter der Quarzlampe durch die charakteristische Eigenfluoreszenz bituminöser Durchzüge erkannt werden.

J. EISENBRAND

Amperometrische Titrationen. J. G. NIKELLY und W. D. COOKE² haben zu amperometrischen Titrationen von Metall-Ionen mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure eine Quecksilber-Großflächenelektrode ($1\text{--}2 \text{ cm}^2$ Oberfläche) verwendet, da dann (bei konstantem Potential und bei konstanter Oberfläche) kein Kapazitätsstrom auftritt und auch sehr verdünnte Lösungen zuverlässig amperometriert werden können. Mit Quecksilber als Bodenelektrode, Rühren durch mittels Glasfritte fein verteiltem Stickstoff und gegen eine gesättigte Kalomelektrode (mit Elektrolytbrücke) auf das entsprechende Potential eingestellt, werden $1,2 \cdot 10^{-5}$ bis $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ Cadmiumlösung, $5,7 \cdot 10^{-5}$ bis $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ Kupferlösung und $0,2$ bis $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Blei- und Zinklösungen in $0,01\text{--}0,1 \text{ n}$ KNO_3 -Lösung (p_H zwischen 6 und 9) mit jeweils etwa 100fach konzentrierter Dinatriumsalzlösung amperometrisch auf $\pm 0,7\%$ analysiert, entsprechende Nickellösungen in $0,1 \text{ m}$ Ammoniakpufferlösung. Stets werden $50\text{--}100 \text{ ml}$ der Lösungen verwendet, so daß Absolutmengen an Metall-Ion zwischen 2 und $360 \mu\text{g}$ bestimmt werden, im Extrem $0,02 \mu\text{g Cd/ml}$ auf $0,0001 \mu\text{g}$ genau. Die Lösungen werden vor Beginn der Titration $5\text{--}10 \text{ min}$ mit Stickstoff begast, nach jeder Zugabe wird zur Einstellung eines Gleichgewichtswertes 1 min abgewartet.

K. CRUSE

Standardpotential des Jod-Jodecyan-Halbelements. Durch eine genaue Untersuchung über dieses Standardpotential von D. F. BOWERSOX, E. A. BUTLER und E. H. SWIFT³ ist es möglich geworden, das zur Oxydation von Jod (oder Jodid) zu Jodecyan erforderliche Potential zu berechnen, und damit vorausszusehen, wann eine derartige Oxydation beispielsweise durch elektrolytisch erzeugtes Brom, Chlor oder Cer(IV), möglich ist oder wann eine Oxydation von Arsen(III) oder Antimon(III) bewirkt werden kann. Es wird ein Halbelement verwendet, das eine blanke Platindrahtelektrode enthält, das magnetisch gerührt und mit Elektrolytbrücke gegen die Wasserstoffelektrode geschaltet wird. Aus einer Reihe von Messungen in $0,2$ bis 4 litermolaren Überschlüsselsäurelösungen (Einstellung der Ionenstärke) und bei HCN-Gehalten zwischen $0,1$ und $0,25 \text{ m}$ wird für die 1 m Jodlösung (fein pulverisiertes, frisch sublimiertes Präparat) als Standardpotential $0,6248 \pm 0,0026 \text{ V}$ erhalten. (Aktivitäten sind den Konzentrationen gleichgesetzt.)

K. CRUSE

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1105—1110. Hochschule für Bodenkultur/Wien.

² Analyt. Chemistry 28, 243—245 (1956). Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA).

³ Analyt. Chemistry 28, 221—224 (1956). Inst. of Technology, Pasadena, Calif.

Polarographie. G. F. REYNOLDS¹ gibt eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Arten der Polarographie, die in den letzten dreißig Jahren entwickelt wurden. Neben der ursprünglichen polarographischen Methode werden unter anderem behandelt die oscillographische, subtraktive und die derivative Polarographie. Anhangsweise werden andere elektrische Methoden (Amperometrie, Dead stop-Methode, Coulometrie, Hochfrequenzmethoden) beschrieben. In allen Fällen wird ausführlich auf die Anwendung hingewiesen (93 Literaturzitate).

A. KURTENACKER

Über eine besonders interessante Anwendung der Polarographie berichten L. HOLLECK und G. A. MELKONIAN², die den *Übergang einer vierelektronigen Reduktionsstufe* [des p-Nitrophenylacetats (I) und des p-Nitroacetanilids (II)] in eine *sechselektronige Stufe* (des p-Nitrophenols bzw. des p-Nitranilins) zur *polarographischen Bestimmung der Hydrolysiertgeschwindigkeit und der Aktivierungsenergie von para-substituierten Nitroverbindungen verwendet haben*. Da die Diffusionsstromstärke bei (—1,4 V) im Verlauf der Verseifung auf das 1,5fache ansteigt, kann die Hydrolyse (I in Pufferlösung vom p_H 8—9, II in 0,1—1 n Natronlauge) einfach und doch genau kinetisch untersucht werden.

Zur *Polarographie in organischen Medien*, in Lösungen mit hohem Spannungsabfall, haben W. JACKSON jr. und P. J. ELVING³ einen *automatischen Kompensator* entwickelt und genau beschrieben, ein Gerät also, mit dem direkt um den Spannungsabfall korrigierte Polarogramme erhalten werden. Im Prinzip wird der an einem in Reihe geschalteten kleinen Widerstand dem Stromfluß proportionale Spannungsabfall über einen Verstärker gegeben, der ihn verstärkt als Gegenspannung der polarisierenden Spannung automatisch überlagert. Die Funktion des Kompensators ist an Polarogrammen von Phenol, m-Dinitrobenzol, einem Phenylendiamin und von Sauerstoff in alkoholischen Lösungen an der Quecksilbertropfenelektrode und an Graphitelektroden für Zellwiderstände von 400 bis 10000 Ohm belegt und steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit Ergebnissen nach dem üblichen manuellen Verfahren. Der Kompensator ermöglicht schnelles Arbeiten, was insbesondere an festen Elektroden von größtem Vorteil ist. Unbemerkt auftretende Übergangswiderstände werden automatisch korrigiert.

K. CRUSE

Die *experimentell festgestellten Halbstufenpotentiale der anorganischen Depolarisatoren* hat A. A. VLČEK⁴ in einer umfangreichen Tabelle auf Grund von Literaturangaben zusammengestellt. Für jeden Depolarisator sind angegeben die Zusammensetzung der Lösung, in welcher die Messung erfolgte, dann die Valenzübergänge, zu denen die einzelnen Stufen gehören und die Halbstufenpotentiale bei Raumtemperatur, bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode. Ferner ist verzeichnet, ob es sich um eine kathodische oder anodische Stufe handelt, welche Elektroden angewendet wurden usw. Die letzte Spalte enthält den Literaturhinweis. Im ganzen sind 328 Literaturstellen verarbeitet.

E. J. BREDÁ, L. MEITES, T. B. REDDY und PH. W. WEST⁵ haben *Halbstufenpotentiale von Metall-Ionen in organischen Hydroxysäuren als Trägerelektrolyten* bestimmt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf mehr als 25 Kationen und auf die

¹ Research (London) 9, 170—183 (1956). Royal Arsenal, Woolwich (England).

² Naturwissenschaften 41, 304 (1954). Univ. Hamburg.

³ Analyt. Chemistry 28, 378—381 (1956). Standard Oil Co., Cleveland, Ohio, u. Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

⁴ Chem. Listy 50, 400—481 (1956) [Tschechisch]. Polarogr. Inst., Akad. Wiss. Prag.

⁵ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 390—399 (1956). Univ. Baton Rouge, La., (USA).

Trägerelektrolyten: Citronensäure, Malonsäure, Weinsäure als gesätt. Lösungen, 0,5 m Natriumhydrogenmalonat - 0,5 m Dinatriummalonat, 0,5 m Malonat - 0,01% Gelatine, 1 m Dinatriummalonat - 0,2 m Na_2CO_3 - 0,2 m NaHCO_3 (pH 10,0), 1 m Dinatriummalonat - 1 m Natriumhydroxyd und 1 m Natriumlactat - 1 m Natriumhydroxyd. In Tabellen sind die Halbwertspotentiale, die Reversibilität, die Reaktionsprodukte an den Elektroden, die Form der Wellen und andere polarographische Daten angegeben.

A. KURTENACKER

Wechselstrompolarographie. B. BREYER, F. GUTMANN und H. H. BAUER¹ berichten zusammenfassend über das von den ersten beiden Verfassern erstmalig im Jahre 1944 beschriebene Verfahren, dessen Wesen darin besteht, daß dem Gleichstrom-Polarisationspotential eine kleine Wechselspannung (z. B. 15 mV, 50 Hz) überlagert und die Wechselstromstärke in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung gemessen wird. Lediglich reversible Elektrodenreaktionen verursachen Wechselstromwellen, d. h. Maxima in der Stromspannungskurve. Im Gegensatz zur Gleichstrompolarographie werden im Wechselstrompolarogramm auch oberflächenaktive Stoffe „sichtbar“. Man nennt diese rein kapazitiven Ströme, zum Unterschied zu den durch Redoxvorgänge verursachten „tensammetrische Wellen“. — Die Anwendung in der qualitativen bzw. quantitativen Analyse beruht darauf, daß das Scheitelpotential der Welle (das ist der dem Maximalstrom entsprechende Potentialwert) mit dem aus der Gleichstrompolarographie bekannten Halbstufenpotential identisch bzw. der Maximalstrom (das ist die Höhe der Wechselstromwelle) der Konzentration des sie verursachenden Stoffes direkt proportional ist. Gegenüber der Gleichstrompolarographie weist die Wechselstrompolarographie jedoch mehrere Vorteile auf: 1. Die Trennschärfe der Methode, d. h. ihre Fähigkeit benachbarte Wellen getrennt abzubilden, ist mehr als doppelt so groß (z. B. geben In und Cd, die im Gleichstrompolarogramm eine gemeinsame Reduktionsstufe aufweisen, im Wechselstrompolarogramm zwei getrennte Maxima). — 2. Kleine Konzentrationen unedlerer Metalle können in Gegenwart eines großen Überschusses edlerer quantitativ bestimmt werden, da die Wechselstromwelle einer Ionenart durch die vorhergehende Entladung anderer Ionen nicht beeinflusst wird (z. B. Cd-Zn-Mischlösungen im Verhältnis 100 : 1). — 3. O_2 wird meist irreversibel reduziert, stört also nicht und braucht nicht entfernt zu werden. — 4. Man muß nicht die gesamte Stromspannungskurve aufnehmen. Die Gleichspannung wird so eingestellt, daß der Maximalwert des Wechselstromes gemessen wird. Für Routinemessungen kann die Skala direkt in Konzentrationen geeicht werden. — 5. Die Wellenhöhe ist unabhängig von der Höhe der Hg-Säule. — 6. Der Temperaturkoeffizient beträgt etwa 0,4% je Grad, d. h. die Zelltemperatur muß nur innerhalb von etwa $\pm 2^\circ\text{C}$ eingestellt werden. — 7. Änderungen in der Capillarcharakteristik der Hg-Tropf-elektrode können durch Veränderung in der Verstärkung ausgeglichen werden. Wenn man vor jeder Bestimmung mit einer Normlösung eicht, sind die Ergebnisse auf besser als $\pm 1\%$ reproduzierbar. — 8. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt für anorganische Ionen bei etwa 10^{-5} m. Durch Veränderungen in Apparatur und Meßtechnik läßt sich diese Grenze bis zu 10^{-9} m erweitern. Möglicherweise können noch 10^{-11} m Lösungen bestimmt werden. Die Empfindlichkeit bei der Bestimmung organischer Stoffe ist in manchen Fällen bis zu 100mal größer als in der Gleichstrompolarographie. — Man unterscheidet folgende Typen von Wechselstromwellen: a) Anorganische Wellen, verursacht durch Reduktion oder Oxydation anorganischer Ionen. — b) Tensammetrische Wellen, verursacht durch Adsorptions-Desorptionsprozesse oberflächenaktiver Stoffe an der Elektrode (ohne Entladung). — c) Über-

¹ Österr. Chemiker-Ztg. 57, 67—73 (1956). Univ. of Sydney u. Univ. of Technol., Sydney (Australien).

gangswellen, verursacht durch Kombination der Prozesse a und b (Entladung unter Bildung oberflächenaktiver Stoffe). Diese Wellen sind unsymmetrisch (Scheitel- und Halbstufenpotential fallen nicht zusammen), aber konzentrationsabhängig. Sie dienen z. B. zur quantitativen Bestimmung von Cl^- , Br^- , OH^- und S^{2-} . — d) *Organische Wellen*, verursacht durch die gleichzeitig verlaufenden Prozesse a und b. Organische Stoffe können auch dann Wechselstromwellen geben, wenn zwar der Gesamtprozeß irreversibel ist, Teilprozesse jedoch reversibel verlaufen. — Die *Apparatur* besteht aus einem gewöhnlichen nicht automatischen Polarographen, einer Anordnung zum Anlegen der Wechselspannung, einem Verstärker sowie einem Röhrenvoltmeter zum Messen des verstärkten Wechselstromes. Bezüglich Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. NELLY KONOPIK

Elektrophorese. *Versuche zur Hochspannungselektrophorese in nichtwäßrigen Lösungsmitteln* von F. OEHME und I. RAUSCHENBACH¹ auf „Elphor“-Papier (in Glasrahmen gespannt und in mit Lösungsmitteldämpfen gesättigter Kammer) bei 800- bis 2500 V (entspr. 100—500 μA) und 25 cm Streifenlänge lassen eine neue Differenzierbarkeit von Trennungen erkennen, die dadurch möglich ist, daß sich mit der Wahl der DK und der Viscosität des Lösungsmittels das Ausmaß der elektrophoretischen und der elektroosmotischen Wanderung sowie das Verhältnis beider beeinflussen läßt, so daß neue Möglichkeiten zur Durchführung von Trennungen entstehen. Pufferlösungen können durch binäre Flüssigkeitsgemische mit Zusatz schwacher Elektrolyte ersetzt werden. Sie werden zweckmäßig durch Angabe ihrer Leitfähigkeit gekennzeichnet. Die Effekte werden an der Wanderung von Kristallviolett, Eosin und Oxobenzol studiert.

G. DE VRIES und E. VAN DALEN² schlagen zur Verbesserung der elektrophoretischen Trennung kleinster Mengen anorganischer Ionen deren Konzentrierung auf

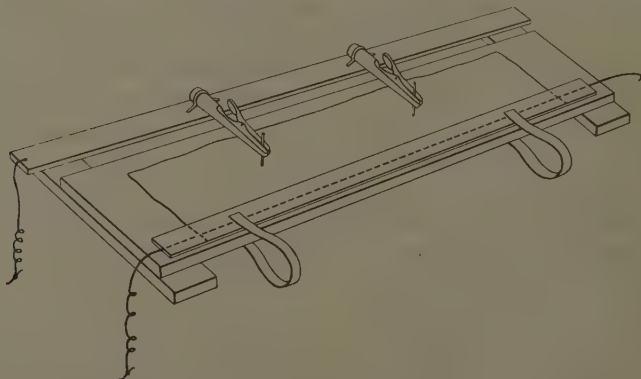


Abb. 1. Elektrophorese im Papierchromatogramm nach DE VRIES und VAN DALEN

dem Papier durch Elektrolyse an Elektrodenspitzen nach folgender *Vorschrift* vor: 25 μl Versuchslösung werden punktförmig aufgebracht und im Luftstrom

¹ Chem. Techn. 8, 21—23 (1956). Inst. Mikrobiol. u. exp. Therapie, Jena.

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 13, 554—561 (1955). Freie Univ. Amsterdam (Niederlande).

getrocknet. Ist ein Kationnachweis beabsichtigt, so wird leicht mit 2n Essigsäure, für den Anionennachweis mit 2n Ammoniaklösung besprüht. Das feuchte Papier wird entsprechend Abb. 1 (S. 276) auf eine Perspexplatte aufgelegt, in den Flecken ein 0,3 mm starker Platindraht als Elektrode gestellt, und dann gegen eine 0,1 mm starke Platinelektrode in 2–3 cm Entfernung (mit einem Streifen Perspex bedeckt und mit Federn an das Papier angedrückt) 15 min bei 100 V elektrolysiert. Der Nachweis von Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Tl, UO_2 , Fe, Ag als Kationen und der von Au, BO_3 , Br, J, MoO_4 u. VO_3 als Anionen (nach Anreicherung) ist genau angegeben. In 25 μl liegt die Empfindlichkeit bei Konzentrationen von $1:2,5 \cdot 10^7$ bis $1:2,5 \cdot 10^5$. Nach dem gleichen Verfahren werden Chromatogramme von Ni, Co und Mn (25 μl) als Chloride nach BURSTALL u. Mitarb.¹ aber ansteigend ausgeführt (3 Std), behandelt, indem an jeden Kationfleck eine Spitzenelektrode angelegt und der Fleck elektrolytisch konzentriert wird. Mengen von weniger als 5 ng (1 ng = 0,001 μg) in 25 μl können auf diese Weise noch nachgewiesen werden, während die Nachweisgrenze

ohne Anreicherung bei dem etwa 100fachen Gehalt liegt. Wird der Auftragsfleck vor der Chromatographie zusammengezogen, dann wird anschließend zur Überführung der Hydroxyde in die Chloride mit HCl-Dampf behandelt und chromatographiert. Zur völligen Trennung der Ionen sind dann nur kurze Zeiten (15 min) erforderlich. In einer 25 μl -Probe sind 2 ng Ni, 4 ng Co und 5 ng Mn noch nebeneinander quantitativ nachweisbar. Auch weniger als 5 ng Mn, Ni und Co sind noch neben 0,5 mg eines der anderen Ionen nachweisbar, mit Ausnahme von Mn neben Co. Zur Anreicherung aus größeren Lösungsmengen wird die Vorrichtung nach Abb. 2 benutzt.

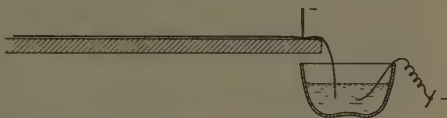


Abb. 2. Elektrophorese großer Lösungsmengen nach DE VRIES und VAN DALEN

K. CRUSE

2-Phenyloxinate. Im Anschluß an frühere Arbeiten² berichten G. BOCQUET und R. A. PÂRIS³ über 2-Phenyloxin als Fällungsreagens für Metalle und über die thermische Beständigkeit der erhaltenen Chelate. Da das Reagens in Wasser schwer löslich ist, wird in wäßrig-alkoholischer Lösung (45% Alkohol) gearbeitet. Cu^{2+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} beginnen bereits bei pH 2,8, 4,1 bzw. 5,2 auszufallen, während für andere Metall-Ionen (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+}) der Fällungsbeginn bei pH 6,3 bis 7,6 liegt. Die Chelate der 2wertigen Metalle enthalten 2 Phenyloxinreste, das gleiche gilt für die Molybdän(VI)-verbindung $\text{MoO}_2(\text{PhOx})_2$. Die Phenyloxinate von Zn, Hg und Mo sind wasserfrei, die von Cu und Pb enthalten 2 Mole H_2O , die anderen 1 Mol H_2O . Beim langsamen Erhitzen auf der Thermowaage (3° C je min) tritt bei 45–60° C (bei Co- und Ni-Chelat bei 95° C) Wasserverlust ein. Die wasserfreien Verbindungen sind meist bis etwa 300° C beständig, dann zersetzen sie sich; niedrigere Zersetzungstemperaturen besitzen die Hg- (175° C), TlIII. (190° C) und die Cu-Verbindung (215° C). Verglichen mit den Oxinaten und 2-Methyloxinaten⁴

¹ F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD and R. A. WELLS: J. Chem. Soc. (London) 1950, 516; vgl. diese Z. 137, 36 (1952).

² BOCQUET, G., u. R. A. PÂRIS: Anal. chim. Acta 13, 508 (1955); vgl. diese Z. 152, 447 (1956).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 14, 201–208 (1956). Fac. Sci. Lyon (Frankreich).

⁴ BORREL, M., u. R. A. PÂRIS: Anal. chim. Acta 4, 267 (1950); 5, 573 (1951); 6, 389 (1952); vgl. diese Z. 142, 65 (1954).

zeigen die Phenylloxinate die niedrigsten Entwässerungstemperaturen. Al, Mg, Cr^{III} geben keine Phenylloxinate, während man Methyloxinate von Mg und Cr^{III} und Oxinate von allen drei Metallen kennt.

A. KURTENACKER

7-Chlormethyl-8-hydroxychinolin. Nach Versuchen von QU. FERNANDO, W. L. W. LUDEKENS und K. GNANASOORIAN¹ entsteht diese Verbindung bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Formaldehyd, Oxin und konz. Salzsäure. Eine 1%ige Lösung der Verbindung in verdünnter Salzsäure (pH 1,0) bildet mit Fe³⁺ und VO²⁺ grüne Chelate, während zahlreiche andere Metall-Ionen bei der angegebenen Acidität nicht reagieren. Die Empfindlichkeit der Reaktionen ($\mu\text{g/ml}$) wurde für Fe³⁺ zu 0,25, für VO²⁺ zu 0,16 bestimmt. Bei pH 4,6 geben auch andere Metalle Niederschläge oder Färbungen. Al³⁺, Cr³⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ und Mg²⁺ reagieren nicht.

A. KURTENACKER

Über einen Ionenaustausch in nichtwäßrigem Medium berichtet B. SANSONI² an Hand der *Trennung von Kobalt und Nickel in geschmolzenem Harnstoff*. Da manche Metallkationen in geeignetem Milieu als Antibasen³ (Elektronenpaar-Acceptor) mit basischen Lösungsmitteln (Elektronenpaar-Donator) reagieren können, ist es unter günstigen Umständen möglich, daß sogar zwei elektrostatisch ähnliche Ionen wie Nickel und Kobalt infolge unterschiedlicher Elektronenkonfiguration stark verschieden an das Lösungsmittel gebunden und damit spezifisch ausgetauscht bzw. gebunden werden. Am ausgeprägtesten sind die Unterschiede in Harnstoff und Pyridin. Verf. hat auch andere Kationen in anderen nichtwäßrigen Lösungsmitteln untersucht. — *Vorschrift.* Der Anionenaustauscher in der OH-Form (Amberlite IRA 400 oder Permutit ES) in einer Korngröße über 0,4–0,5 mm wird 2 Tage lang im Exsiccator über CaCl₂ getrocknet. Etwa je 120 mg Kobalt- bzw. Nickelsulfat werden in 20 g Harnstoff, der in einem Ölbad von etwa 140°C geschmolzen wird, aufgelöst. Diese Lösung wird mit 5 g Austauscher versetzt und 20–30 min lang mit einem Glasstab gerührt. Dann wird über ein feinmaschiges, mit einer dünnen Schicht Glaswolle ausgelegtes und vorgewärmtes Teesieb filtriert. Der Austauscher wird auf dem Sieb zweimal mit heißer Harnstoffschmelze gewaschen. Kobalt wird zu über 95% ausgetauscht und somit vom Ni getrennt. Zur elektrolytischen Nickel- bzw. Kobaltbestimmung wird der Harnstoff durch Schwefelsäure oder 30%iges Wasserstoffperoxyd zerstört. Es kann auch der Harnstoff in Wasser gelöst und das Kation aus dieser Lösung an einen Kationenaustauscher gebunden werden. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann nach den Regeln des Ionenaustausches. Die Fehler betragen etwa $\pm 3\%$. — Das originale Verfahren kann unter Umständen analytische Bedeutung erlangen.

R. KLEMENT

Zum Nachweis anorganischer Anionen in sehr kleinen Mengen wäßriger Lösungen (0,01 ml) benutzt CL. DUVAL⁴ *UR-Absorptionsspektren*. Die üblichen Kationen sind in dem benutzten Frequenzbereich (900–1500 cm⁻¹) durchlässig. Auf diese Weise wurden folgende anorganische Anionen untersucht, die Frequenzen der stärksten Banden festgestellt und die Nachweisgrenzen in 0,01 ml bestimmt: SO₄²⁻ (1103 cm⁻¹, 50 μg), S₂O₈²⁻ (1048 cm⁻¹ und 1269 cm⁻¹, 24 μg), SO₄H⁻ (1051 cm⁻¹, 250 μg), CO₃²⁻ (keine Bande im untersuchten Frequenzbereich), CO₃H⁻ (1016 cm⁻¹, 250 μg), ClO₃⁻ (969 cm⁻¹, 250 μg), ClO₂⁻ (keine Bande von 900–1500 cm⁻¹), PO₄³⁻ und PO₄H²⁻ (991 und 1080 cm⁻¹, gleiches Spektrum, 62 μg), PO₄H₂⁻ (937 cm⁻¹,

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 297–299 (1956). Univ. Colombo (Ceylon).

² Z. Naturforsch. **11b**, 117–119 (1956). Philos.-Theol. Hochsch., Regensburg.

³ BJERRUM, J.: Angew. Chem. **63**, 527 (1951).

⁴ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 741–746. Lab. rech. micro-analyt., Paris.

125 μg). PO_4^{3-} aus tertiären und PO_4H^{2-} aus sekundären Salzen sind in wäßriger Lösung nicht zu unterscheiden, die CO_3H^- -Bande verschiebt sich in Gegenwart von CO_3^{2-} zu 1012 cm^{-1} . Als Beispiel für reaktionskinetische Messungen führt der Verfasser die Oxydation von Kaliumjodid mit Kaliumperoxydisulfat an. Die UR-Absorptionsmethode gestattet ferner, sehr kleine Mengen von Blut, Wein, Milch und chromatographischen Eluat zu untersuchen. Verwendet wurden Küvetten aus Thalliumbromidjodid und das Perkin-Elmer-Gerät 12 C mit Steinsalzprisma.

H. SPECKER

Tüpfelreaktionen auf eine Anzahl von Ionen beschreiben I. TSUBAKI und SH. HARA¹. — *Uran*. Mit U^{4+} wird Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert, welches mit Dimethylglyoxim eine Rotfärbung ergibt. 0,98 μg lassen sich noch nachweisen. — *Carbonate*. Durch die Entfärbung von Uranylcyanoferrat (II) bei der Einwirkung von Kohlensäure können noch 4 μg CO_2 erkannt werden. — *Selen*. Eine Lösung von metallischem Selen in Kaliumcyanid, wobei KSeCN entsteht, gibt beim Ansäuern einen roten Niederschlag von Se. Die Nachweisgrenze liegt bei 10 μg . — *Cadmium*. Aus einer Lösung von Cinchonin und KJ fällt mit Cadmium ein weißer Niederschlag aus, der den Nachweis von 0,7 μg Cd gestattet. — *Brom*. Cinchonin und eine Lösung von Wismutnitrat geben mit Br^- -Ionen einen weißen Niederschlag. 5 μg Br^- können so nachgewiesen werden. — *Germaniumsalze* liefern mit einer Lösung von VII einen kolloidalen Niederschlag von Germanium. 5 μg Ge lassen sich damit erfassen. — *Beryllium*. Aus Titanfluorid und Wasserstoffperoxyd entsteht mit Beryllium-Ionen gelbe Peroxytitanensäure. Mit dieser Reaktion können 3 μg Be erkannt werden.

G. DENK

Disubstituierte Dithiocarbamate eignen sich nach neuen Untersuchungen von H. MALISSA und E. SCHÖFFMANN² als Fällungsreagentien zur *gravimetrischen Mikrobestimmung von Metallen*³. Die Niederschläge enthalten bei 1-, 2- bzw. 3wertigen Metallen 1, 2 bzw. 3 Mole Carbaminat je Metallatom. Wegen des hohen Molekulargewichtes der Niederschläge sind die Umrechnungsfaktoren auf die Metalle günstiger als bei den meisten üblichen Wägungsformen der Metalle. Die gravimetrische Bestimmung wurde an reinen wäßrigen Lösungen der Elemente Silber, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer überprüft. — Vor der Fällung wurde mit 20%iger wäßriger Natriumtartratlösung auf pH 6 eingestellt und auf 40°C erwärmt außer bei der Silberbestimmung, die bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Man fällte mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthylthiocarbamat. Es wurde durch Glasfiliertiegel filtriert und mit doppelt destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Differenzen bei den einzelnen Bestimmungen liegen zwischen 0,02 mg und 0,008 mg bei vorgelegten Mengen von 2–10 mg.

FRIEDA-MARIE UNCKELL

Organische Reduktionsmittel als reduktometrische Reagentien in der Maßanalyse. Im Anschluß an ihre Versuche mit Hydrochinonmaßlösungen⁴ untersuchten V. SIMON und J. ZÝKA⁵ die Anwendbarkeit anderer Stoffe, hauptsächlich solcher, die zur Herstellung photographischer Entwickler dienen. Im ganzen

¹ Jap. Analyst 4, 563–565 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Osaka Industrial Technol. Res. Inst. (Japan).

² Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 1057–1060. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.

³ Frühere Untersuchungen vgl. H. MALISSA und F. F. MILLER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 40, 63 (1953); H. MALISSA und E. SCHÖFFMANN: Mikrochim. Acta 1955, 187; vgl. diese Z. 143, 364 (1953); 150, 280 (1956).

⁴ SIMON, V., u. J. ZÝKA: Chem. Listy 49, 1646 (1955); vgl. diese Z. 152, 451 (1956).

⁵ Chem. Listy 50, 360–363 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

wurden Brenzcatechin, Pyrogallol, Phloroglucin, m- und p-Aminophenol, Metol und o-, m- und p-Phenylendiamin geprüft. Von diesen erwiesen sich die in Parastellung substituierten Derivate, die leicht in chinoide Formen übergehen, als sehr gut geeignet. Es sind dies Metol, p-Aminophenol und p-Phenylendiamin. Ihre wäßrigen oder schwach sauren Lösungen (p-Phenylendiaminlösung darf nicht angesäuert werden) sind unabhängig von der an der Luft bald eintretenden Verfärbung mindestens drei Wochen vollkommen titerbeständig. Mit den Maßlösungen können unter den gleichen Bedingungen wie mit Hydrochinonlösung¹ genaue potentiometrische (bei Jod auch visuelle) Titrations ausgeführt werden. Zur *Bestimmung von Jod* eignet sich am besten Metol, mit dessen 0,001 n Lösung noch 20 µg J potentiometrisch erfaßt werden. — *Die potentiometrische Bestimmung des aktiven Chlors in Chloramin T* gelingt noch bei 1 µg Cl₂ mit allen Reduktionsmitteln, besonders unter Verwendung der Rücktitration. *Bromat* oder *Brom* können verläßlich nur mit p-Aminophenol in etwa 15%iger Salzsäure titriert werden. — *Cyanoferrat(III)* ist mit Metol oder p-Aminophenol genau bestimmbar. — *Dichromat, Vanadat und Cer(IV)* lassen sich mit Metol in saurer Lösung titrieren, wenn wenigstens 10 mg Cr, 1 mg V oder 100 µg Ce zugegen sind. Kleine Mengen Eisen stören nicht, größere Mengen werden mit Phosphorsäure maskiert. Bei der Titration mit p-Aminophenol oder p-Phenylendiamin muß vor jedem weiteren Zusatz an Maßflüssigkeit 1 min gewartet werden. — *Gold* kann in schwach saurer Lösung (p_H 6) mit Metol oder p-Aminophenol bei 80° C noch sehr genau titriert werden, wenn in einem Volumen von 20 ml 100 µg Au zugegen sind. Mit p-Phenylendiaminlösung titriert man am besten in 0,5—1%iger Salzsäure bei Raumtemperatur. Kleine Mengen Eisen stören die Goldbestimmung nicht, größere Mengen werden mit Fluorid maskiert. Ohne zu stören sind ferner neben 5 Teilen Au 5 Teile Iridium oder 1 Teil Platin zulässig, dagegen stört Palladium schon in sehr kleinen Mengen. — *Jodat oder Permanganat* sind nicht bestimmbar. Die Reaktionen mit Dichromat oder Cer(IV)-sulfat können auch zur empfindlichen *Bestimmung von Metol, p-Aminophenol oder p-Phenylendiamin* dienen.

A. KURTENACKER

Indikatoren in der Cerimetrie. Nach J. BOGNÁR und V. NÁDLER² können Metanilgelb, Astralblau, Xylenblau und Setoglaucin als Indikatoren gut verwendet werden. Metanilgelb (Kupplungsprodukt aus diazotierter Anilin-m-sulfonsäure und Diphenylamin) ist in saurer Lösung intensiv carminrot. Bei Einwirkung von Cer(IV)-sulfat oder Kaliumpermanganat geht es scharf, aber irreversibel in ein grünlichblaues Produkt über. Eisen(II)-sulfat reduziert die oxydierte Form zu einem violetten Produkt; dieser Farbumschlag Violett-Grünlichblau ist reversibel. Astralblau G (A. Bayer & Co.) ist ein oxyäthylierter Triaminotriphenylmethanfarbstoff, dessen salzsaures Salz, C₃₃H₄₆O₂N₃Cl, in wäßriger Lösung blau, in saurer grünlichgelb gefärbt ist. Die Verbindung ändert ihre Farbe bei der Oxydation mit Cer(IV)-sulfat in carminrot, durch Eisen(II)-sulfat entsteht reversibel wieder das grünlichgelbe Ausgangsprodukt. Xylenblau VS und Setoglaucin O, ebenfalls Triarylmethanfarbstoffe, sind oxydiert carmin- bzw. orangerot. Bei Metanilgelb wurde das Umschlagspotential nicht gemessen, sondern der irreversible Umschlag Violett-Grünlichblau beobachtet. Die dem ersten Farbumschlag entsprechenden Umschlagspotentiale (gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen) sind bei Astralblau +0,72 Volt, bei Xylenblau VS 0,79 Volt, bei Setoglaucin 0,71 Volt. Zu den Titrations werden vom Metanilgelb 1 Tropfen einer 0,35%igen Lösung, von den anderen Farbstoffen 0,5 ml der 0,1%igen Lösungen verwendet. Astralblau,

¹ SIMON, V., u. J. ZÝKA: Chem. Listy 49, 1646 (1955); vgl. diese Z. 152, 451 (1956).² Magyar Kémiai Folyóirat 61, 372—376 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus. fass.) Techn. Univ. Miskolc (Ungarn).

Xylenblau und Setoglucin können bei der Bestimmung von Eisen(II) (auch in Gegenwart von Kalomel oder Sublimat), von Hexacyanoferrat (II), Arsen (als Katalysator OsO_4), Titan (nach Reduktion mit Zinkamalgam) und Hydrochinon als Indikatoren verwendet werden. Metanilgelb ist außer für diese Bestimmungen auch für die Titration von Antimon (auch neben Arsen), Molybdän, Uran und Ascorbinsäure geeignet. — Jodid, Wasserstoffperoxyd, Nitrit, Oxalat, Thallium und Vanadium können mit Hilfe der angegebenen Indikatoren nicht bestimmt werden.

J. PLANK

Eine Übersicht über die Anwendung von Extraktionsmethoden (Flüssig-flüssig-Extraktion) in der anorganischen Analyse, besonders der metallurgischen Analyse, gibt T. S. WEST¹ an Hand der Literatur. Nach einer allgemeinen Einleitung werden je nach Bedeutung mehr oder weniger ausführlich behandelt die Extraktionsverfahren für *Kupfer, Silber, Gold, Beryllium, Erdalkalimetalle, Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium, Gallium, Indium, Seltene Erden, Titan, Zirkonium und Hafnium, Zinn, Blei und Germanium*.

K. MACHNER

Die Anwendung von Silicon als wasserabstoßendem Mittel für Spitzen von Mikrobüretten empfiehlt M. H. PUGH². Die Bürettenspitze soll mit einem Tuch gereinigt und unmittelbar darauf mit einem siliconisierten Lappen (Sight Savers) gerieben werden. Dadurch wird die Oberfläche hydrophob. Einer KOCH-Mikrobürette mit einer so behandelten Spitze können leicht gleichbleibende Einzeltropfen von etwa 0,0001 ml entnommen werden, was für die Ultramikroanalyse von Bedeutung sein kann.

A. KURTENACKER

Über die bei Präzisionswägungen zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln stellt A. A. BENEDETTI-PICHLER³ Untersuchungen an. Nach Angaben über die Wahl der Waage, über die Wägungsverfahren, die Tara und die Eichung der Gewichte werden folgende Punkte zur Beachtung empfohlen, um die höchste Präzision zu erreichen: 1. Das Gewicht des Objektes wird mit Taren beinahe ausgeglichen und nur der Rest wird durch Neigungswägung bestimmt. 2. Die GAUSSsche Doppelwägung setzt die mittlere Schwankung der für die Nullanzeige korrigierten Proportionalwägung auf die Hälfte herab. 3. Geeichte Gewichte, deren Korrekturen zum wahren Gewicht durch ein passendes Eichverfahren festgestellt sind, kommen in beschränkter Zahl mit diesen Korrekturen zur Anwendung. 4. Die Taren sollen nahezu das gleiche Volumen wie der zu wägende Gegenstand haben. 5. Das Gewicht des Reiters der Waage soll das Tausendfache der mittleren Schwankung der Instrumentanzeige nicht übertreffen. 6. Die Neigungswägung wird so ausgeführt, daß man den Ausschlag des Zeigers aus den Umkehrpunkten des schwingenden Zeigers berechnet. Dabei benutzt man jene Reiterstellung, die eine Instrumentanzeige gibt, die sechs Zehntel des von einem Teilstrich des Reiterlineals angezeigten Gewichtes nicht überschreitet.

A. KURTENACKER

¹ Metallurgia (Manchester) 53, 91—96, 132—134, 185—188, 233—236, 240 (1956). Univ. Birmingham (England).

² Analyt. Chemistry 28, 557 (1956). Dptm. Health, Educat. Welfare, Bethesda, Md.

³ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 565—576. Queens College, Flushing, N.Y. (USA).

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Zum qualitativen Nachweis einzelner Elemente in organischen Substanzen empfehlen J. KÖRBL und R. PRIBIL¹ die Oxydation der Probe mit dem Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat². — *Ausführung.* Ein 13 cm langes Glasrohr von 4 mm Innendurchmesser wird 9 cm vom oberen Ende auf etwa 0,3 mm $\varnothing$ verengt, das kürzere Ende wird zu einer Capillare ausgezogen (vgl. Abb. 1). Auf die verengte Stelle bringt man etwas ausgeglühten Asbest (für Gooch-Tiegel), darüber ein Gemisch von 0,1 bis 1,0 mg Probe mit 50 mg Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat und schließlich wieder eine Asbestschicht. Man erhitzt einige Sekunden über dem Mikrobrenner und erkennt dann die einzelnen Elemente wie folgt:

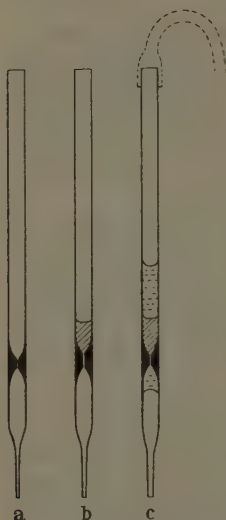


Abb. 1. Röhrchen zur qualitativen Elementaranalyse nach KÖRBL und PRIBIL. a leer, b gefüllt, c während des Durchwaschens

Wasserstoff zeigt sich am Auftreten von Wassertröpfchen. *Kohlenstoff* bildet CO_2 , das sich in der Röhre ansammelt und durch Ausblasen auf die Oberfläche von klarem Barytwasser an der auftretenden Trübung erkannt wird. *Stickstoff* bildet teils freie Salpetersäure, teils wird er als Nitrat in der Oxydationsmasse gefunden. Man laugt mit einigen Tr. Wasser aus und weist das Nitrat in der Lösung mit Diphenylamin-Schwefelsäure nach. — *Schwefel* kann in dem gleichen wäßrigen Auszug an der mit BaCl_2 -Lösung auftretenden Trübung erkannt werden. *Chlor, Brom, Phosphor* und *Arsen* gehen beim Behandeln der Oxydationsmasse mit Ammoniak als Ammoniakate von AgCl , AgBr , Ag_3PO_4 bzw. Ag_3AsO_4 in Lösung und werden in bekannter Art nachgewiesen. *Jod* bleibt als AgJ im Rückstand, kann aber daraus mit einigen Tr. 30%iger AgNO_3 -Lösung herausgelöst werden. *Quecksilber* ist an den auftretenden Quecksilbertröpfchen, gegebenenfalls mit Hilfe der Dithizonreaktion zu erkennen.

A. KURTENACKER

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Bei dem von J. KÖRBL² früher beschriebenen Verbrennungsverfahren unter Verwendung des Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Katalysator kommt man nach einer neuen Mitteilung des Verfassers³ mit einer auf einen Bruchteil verkürzten Katalysatorschicht aus, ohne die Sicherheit oder Genauigkeit der Analyse im Halbmikromaßstab zu beeinträchtigen. — *Ausführung.* Es wird im wesentlichen die früher beschriebene Apparatur verwendet, die Länge des Verbrennungsrohres ist aber von 45 cm auf 25 cm herabgesetzt und die Länge der Katalysatorschicht von 15 cm auf 3,5 cm. Zur Verteilung der Wärme sind über den Vorderteil und über den Katalysatorteil des Ver-

¹ Chem. Listy 50, 236—239 (1956). Forsch.-Inst. f. Pharm. Biochem. u. Akad. Wissensch. Prag.

² KÖRBL, J.: Chem. Listy 49, 858, 862 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. 20, 948, 953 (1955); vgl. diese Z. 150, 299 (1956).

³ KÖRBL, J.: Chem. Listy 49, 1532 (1955). Collect. czechoslov. chem. Commun. 20, 1026—1032 (1955); Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag.

brennungsrohres zwei Messingröhren von 6,5 cm Länge gezogen. Die Heizung erfolgt im Vorderteil durch einen einflammigen, im Katalysatorteil durch einen zweiflammigen Mikrobrenner. Der letzte ist so eingestellt, daß die Innentemperatur des Verbrennungsrohres etwa 450—500° C beträgt. Der zweiflammige Brenner kann aus einem Teclubrenner in der Weise hergestellt werden, daß seine ursprünglich kreisförmige Mündung durch Zusammendrücken in eine zweiseitige umgeformt wird. Man verbrennt in üblicher Weise etwa 15 mg Substanz in 5—10 min in einem Sauerstoffstrom von 15 ml/min Geschwindigkeit. Anschließend wird noch etwa 10 min mit Sauerstoff ausgespült, die Absorptionsgefäße werden abgeschaltet und nach 15 min gewogen. Bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen wird zwischen das Wasser- und das CO₂-Absorptionsgefäß das früher beschriebene¹ Absorptionsgefäß für die Stickoxyde eingeschaltet. Die Absorptionsfähigkeit der Katalysatorfüllung des Verbrennungsrohres für Schwefel und die Halogene beträgt etwa 80 mg Schwefel, 100 mg Chlor oder 210 mg Jod. Es ist ratsam, die Füllung des Verbrennungsrohres schon nach der Analyse von 5—10 S- oder halogenhaltigen Stoffen durch eine neue zu ersetzen. Für fluorhaltige Stoffe ist das Verfahren nicht geeignet.

Nach J. KÖRBL und K. BLABOLIL² ist das vorstehend beschriebene Halbmikroverfahren bei unveränderter Apparatur auch für *Mikroanalysen* mit Einwaagen von etwa 4 mg Probe geeignet. Als Absorptionsgefäße dienen die offenen Absorptionsröhren nach PREGL. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff wird zur Befreiung von etwa vorhandenen Spuren organischer Substanz durch ein mit dem Silberpermanganatkatalysator beschicktes und auf 450—500° C erhitztes Verbrennungsrohr geleitet. Bei der Analyse verwendet man einen Sauerstoffstrom von der Geschwindigkeit 8 ml/min. Die Verbrennung dauert etwa 5 min. Im ganzen werden ungefähr 150 ml Sauerstoff je Analyse benötigt. Die mittleren Fehler der Bestimmung betragen für Kohlenstoff + 0,11%, für Wasserstoff + 0,22%. Wenn man die Wasserstoffwerte um den letzten Betrag korrigiert, ergeben sich für Wasserstoff maximale Streuungen von $\pm 0,06\%$.

Das *Schnellverfahren der C-, H-, N-, S- und Halogenbestimmung in organischen Substanzen* von G. INGRAM³ hat sich nach einem zusammenfassenden Bericht des Verf.⁴ bei der praktischen Anwendung sehr gut bewährt. Verf. beschreibt einige Änderungen der *Halbmikro-C-H-Bestimmung*, die sich inzwischen als zweckmäßig erwiesen haben. — Für die *Bestimmung der Halogene* wird das potentiometrische Titrationsverfahren von J. HASLAM und W. W. SOPPET⁵, empfohlen, für das eine Mikroausführungsform angegeben wird. Als Indicatorelektrode dient ein in eine Spirale endender Silberdraht von 1,2 mm $\varnothing$, als Bezugselektrode ein ebensolcher Silberdraht, der in eine gesättigte AgCl-Lösung taucht, die hergestellt wird durch Mischen von 64 ml 1 n NaNO₃-Lösung, 6 ml 2 n Salpetersäure, 30 ml 0,1 n NaCl- und 30,1 ml 0,1 n AgNO₃-Lösung und Abgießen der überstehenden klaren Flüssigkeit. Zur Aufnahme der Eichkurve füllt man 2 ml der Halogen-

¹ Chem. Listy **49**, 858, 862 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 948, 953 (1952); vgl. diese Z. **150**, 299 (1956).

² Chem. Listy **49**, 1664—1666 (1955) [Tschechisch]; Coll. czechoslov. chem. Commun. **21**, 318—321 (1956). Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag.

³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 690 (1951); Mikrochim. Acta **1953**, 71, 131; R. BELCHER, u. G. INGRAM: Anal. chim. Acta **7**, 319 (1952); vgl. diese Z. **135**, 73 (1952); **142**, 69, 71, 75 (1954).

⁴ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 877—898. Courtaulds, Ltd., Maidenhead, Berks.

⁵ J. Soc. chem. Ind. **67**, 33 (1948).

absorptionslösung (3 ml 35%ige NaHSO_3 -Lösung + 6 ml 1 n NaOH -Lösung), 20 ml Wasser und 3—5 ml 0,01 n NaCl - bzw. NaBr -Lösung in den Titrationsbecher, fügt 2—3 Tr. Methylrotindicator und 7—8 Tr. Perhydrol zur Oxydation des Hydrogensulfits zu und neutralisiert sorgfältig mit 1 n Natronlauge. Ein weiterer Zusatz von 2 Tr. Perhydrol darf keine saure Reaktion mehr verursachen. Man füllt mit Wasser auf 40 ml auf, taucht die Elektroden ein, die vorher in Wasser gestanden haben, leitet Luft durch die Lösung, fügt 2 Tr. 1 n Salpetersäure zu, titriert in üblicher Weise mit 0,01 AgNO_3 -Lösung und zeichnet die Titrationskurven. Zur Halogenbestimmung in der organischen Substanz verbrennt man in der früher beschriebenen Art und führt dann die potentiometrische Titration in dem Inhalt des Absorptionsgefäßes wie angegeben aus. Nach einer mitgeteilten Analyse sind die erhaltenen Werte auf $\pm 0,3\%$ genau. — Das Verfahren wurde unter entsprechender Verkleinerung der Apparatur auch noch so weit verfeinert, daß 0,01—0,1 mg Cl auf $\pm 0,0002$ mg Cl genau bestimmt werden können. Titriert wird in diesem Falle in 2 ml Lösung, die mit 0,03 ml 1 n Salpetersäure angesäuert werden. — Für die Bestimmung kleinerer Mengen Brom oder Jod werden neben dem genannten Verfahren die Methoden durch Überführung in Bromat bzw. Jodat empfohlen. — Zur Bestimmung von Schwefel arbeitete der Verf. ein Verfahren aus, bei welchem in üblicher Weise verbrannt wird. Die Gase werden über auf 650°C erhitztes Silberdrahtnetz geleitet. Nach der Verbrennung wird das Ag -Netz mit Wasser ausgelaugt und in der Lösung wird das dem Sulfat-Ion äquivalente Silber-Ion mit 0,01 n NaCl -Lösung potentiometrisch titriert. In einer Reihe von Titrationen ergaben sich genaue Werte, dann aber traten steigende Minuswerte ($-0,5$ bis $-1,2\%$) auf, deren Ursache noch untersucht werden soll. A. KURTENACKER

Die Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff kann nach G. INGRAM und M. LONSDALE¹ in der von R. BELCHER und G. INGRAM² für Mikrobestimmungen beschriebenen Apparatur durchgeführt werden, indem man einfach die Durchlaufgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 50 ml/min auf 150 ml/min erhöht und zur vollständigen Absorption der Stickoxyde noch ein mit MnO_2 gefülltes FLASCHENTRÄGER-Halbmikroabsorptionsrohr vor das CO_2 -Absorptionsrohr schaltet. Die Blindwerte sind weitgehend unabhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit des Sauerstoffs. Die erzielte Genauigkeit beträgt $\pm 0,1\%$. Die neue Arbeitsweise ist nicht so zeitraubend wie die vor kurzem empfohlene Ausführung des Halbmikroverfahrens³.

HILDEGARD PLUSKAL

Eine automatische Apparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen wird von M. VEČEŘA und L. SYNEK⁴ beschrieben. Die Apparatur unterscheidet sich von ähnlichen Vorrichtungen vor allem durch die Art der automatischen Fortbewegung des beweglichen Ofens und durch dessen Konstruktion. Der zur Fortbewegung dienende kleine Servomotor erhält die Impulse durch einen elektrischen Zeitschalter in beliebig einstellbaren Zeitintervallen, so daß man die Verbrennungsdauer von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden ändern kann. Dies ist besonders von Vorteil, wenn sehr verschiedenartige Substanzen im Halbmikromaßstab verbrannt werden sollen. Der bewegliche Ofen selbst besteht aus einer offenen Heizspirale, die die Beobachtung des Verbrennungsprozesses im Quarz-

¹ Chem. and Ind. 1956, 276. Courtaulds Ltd., Maidenhead (England).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 4, 118, 401 (1950); vgl. diese Z. 134, 367, 368 (1951/52).

³ Vgl. das vorstehende Ref.

⁴ Chem. Listy 49, 1891—1894 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

rohr gestattet. Man kann dadurch bei anomaalem Verbrennungsverlauf sofort eingreifen; die Spirale kühlt beim Ausschalten des Stromes sehr rasch ab. Das Verbrennungsrohr hat die übliche CuO-Füllung. Die Füllung wird auf 750° C erhitzt. Die Verfasser erwähnen, daß sie auch mit zersetztem Silberpermanganat nach J. KÖRBL¹ als Füllmittel gute Erfahrungen gemacht haben. Zur Absorption der Stickoxyde verwenden die Verfasser Bleidioxyd, dessen Herstellung aus Minium und Salpetersäure ausführlich beschrieben wird. Als Absorptionsgefäße dienen FLASCHENTRÄGER-Apparate, die mit Magnesiumperchlorat bzw. Natronasbest gefüllt sind. Die Apparate sind durch Glasschliff, nicht durch Gummi, miteinander verbunden. Die Originalarbeit enthält eine schematische Skizze und eine Photographie der gesamten Apparatur. Bei Serienanalysen ergeben sich die mittleren Fehler zu 0,23 bis 0,24% C und 0,18—0,25% H, die Standardabweichungen zu 0,29—0,32% C und 0,23—0,36% H.

Die jahreszeitlichen Schwankungen der Ergebnisse der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden von T. KÔNO, S. MIYAO, M. ISHII, K. SATÔ, M. SUZUKI und J. ISOBE² statistisch untersucht. Als Testprobe wurde Saccharose benutzt. Die Genauigkeit der Mikrowaage betrug etwa 2 µg, die Einwaage 2—4 mg. Die Bestimmung erfolgte mit einer modifizierten, automatischen Verbrennungsapparatur nach PREGL. 406 Analysen während 2½ Jahren ergaben für Kohlenstoff einen Durchschnittsfehler von + 0,025% und eine mittlere Abweichung (σ_C) von $0,15 \pm 0,03\%$. Hierbei wurde keine jahreszeitliche Schwankung der Werte beobachtet. Etwas höhere Werte, etwa 0,2%, ergaben sich im Sommer infolge Diffusion der Feuchtigkeit in die Absorptionsröhre und dadurch, daß die Probe aus der Luft während der Wägung Feuchtigkeit aufnimmt. — Aus 108 H-Werten, die im Laufe 1 Jahres erhalten wurden, wurde ein Durchschnittsfehler von — 0,03% gefunden. Die Schwankungen waren aber größer als beim Kohlenstoff ($\sigma_H = 0,10\%$). Die H-Prozentwerte sind sommers höher, winters niedriger. Dies kann auf jene Wassermenge zurückgeführt werden, die aus dem Bleidioxyd stammt oder in das Verbrennungsrohr gelangt, während das Platinschiffchen herausgenommen wird. Diese Wassermengen sind ihrerseits von der Jahreszeit abhängig. H. FREYTAG

Isotopenverdünnung — eine Kombinationsmethode zur Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Mikrogrammengen Die von R. N. BOOS, S. L. JONES und N. R. TRENNER³ angegebene Methode beruht auf der statischen Verbrennung der organischen Substanz in Gegenwart von Bernsteinsäure, welche 30 Atomprocente an ¹³C enthält. Das mit einem Massenspektrometer gemessene Verhältnis von ¹³CO₂ zu ¹²CO₂ wird mit einem Blindversuch verglichen und daraus die Kohlenstoffmenge in der Probe errechnet. Die Verbrennung wird ähnlich der von K. E. WILZBACH und W. Y. SYKES⁴ für die ¹⁴C-Bestimmung angegebenen Methode in einem evakuierten Bombenrohr bei 775° C in Gegenwart von CuO durchgeführt. Die entstandenen Verbrennungsgase werden in das Massenspektrometer übergeführt und das Isotopenverhältnis bestimmt. Es können so Proben von 200 µg mit einer Genauigkeit von 2% auf ihren C-Gehalt untersucht werden. Einzelheiten über Ausführung, Berechnung und Beleganalysen sind dem Original zu entnehmen. H. MÜNZEL

¹ Chem. Listy 49, 858, 862, 1532, 1664 (1955); vgl. diese Z. 150, 299 (1956); 153, 282 (1956).

² J. agric. chem. Soc. Japan 29, 631—635 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zuss. fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan).

³ Analyt. Chemistry 28, 390—392 (1956). Merck & Co., Inc., Rahway; N. J.

⁴ Science 120, 494 (1954); vgl. diese Z. 149, 296 (1956).

Stickstoff. Das Mikroverfahren von W. KIRSTEN¹ läßt sich nach S. J. CLARK und B. DANDO² ohne Einbuße an Genauigkeit vereinfachen. Es erwies sich als besser, auf die bewegliche Füllung des Verbrennungsrohres, nämlich auf die Kapsel aus Edelstahldrahtnetz mit der Kupferoxydrolle und dem metallischen Kupfer zu verzichten, weil dort, wo sich diese Kapsel befindet, das Quarzverbrennungsrohr bereits nach etwa 20 Verbrennungen Sprünge bekommt. Die Rohre halten ohne die bewegliche Füllung wesentlich länger, und irgendwelche Nachteile bei der Durchführung der Verbrennung und im Ergebnis treten nicht auf. — Bei mehreren aufeinanderfolgenden Analysen von Silbernitrat wurden zuletzt viel zu hohe Stickstoffwerte erhalten, bei unmittelbar daran anschließenden Verbrennungen von wasserstoffhaltigen Substanzen dagegen sofort wieder richtige. Vermutlich hält das Nickel in der festen Rohrfüllung normalerweise etwas Wasserstoff als Reduktionsmittel fest, welcher sich erschöpft, wenn mehrmals hintereinander wasserstofffreie Substanzen analysiert werden. — Da Ersatzrohre nach KIRSTEN schwer zu beschaffen sind, kann man auch die bei der C, H-Bestimmung üblichen Rohre verwenden; zweckmäßigerweise sollten diese aber 2,5 mm Wandstärke besitzen. — Man kann gut mit einem einzigen Mikrometer auskommen und das Gegenspül-system fortlassen, denn Mikroblasen erhält man schon nach 2—3 min, wenn man direkt mit Kohlendioxyd aus einem TUCKER-Entwickler³ spült. F. NEUMANN

Zur Stickstoffbestimmung nach DUMAS im Zehntelmilligramm-Maßstab haben W. J. KIRSTEN und B. W. GRUNBAUM⁴ das früher beschriebene Verfahren von W. J. KIRSTEN⁵ umgearbeitet. Die Probe wird bei hoher Temperatur im Kohlendioxydstrom verflüchtigt, die erhaltenen Gase werden über Nickeloxyd verbrannt. Die Apparatur ist gegenüber früher nur wenig verändert. Die Röhrendurchmesser sind auf etwa die Hälfte verkleinert. Zur Messung des Stickstoffs dient das Wägeazotometer von C. W. KOCH, T. R. SIMONSON und V. H. TASHINIAN⁶ in Ultramikroausführung. Alle Verbindungen in der Apparatur sind so hergestellt, daß die Gase nicht mit Schmierfett in Berührung kommen, weil das Siliconfett Stickstoff absorbiert und dadurch Analysenfehler verursacht. Wegen der Einzelheiten in der Durchführung kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden. Die Genauigkeit des Verfahrens, die weitgehend von der Wäagegenauigkeit abhängig ist, entspricht bei guter Arbeitsweise der der Mikromethode nach DUMAS, die im 5 mg-Maßstab durchgeführt wird. K. MACHNER

Die Umgehung der Destillation bei der Kjeldahl-Methode erreichen R. BELCHER und M. K. BHATTY⁷ durch Anwendung der Hypochlorittitration nach KOLTHOFF und STENGER. Wenn eine vorhergehende Reduktion der organischen Substanz notwendig ist, kann das Verfahren nicht angewendet werden, da alle in Betracht kommenden Reduktionsmittel die Titration stören. Als Katalysator bei der Kjeldahlisierung darf nur Hg^{2+} verwendet werden. Im Mikromaßstab können Veraschung und Titration im gleichen Gefäß durchgeführt werden, im Halbmikromaßstab besser nicht. — Verfahren. 20—35 mg Substanz werden mit 2,5 g K_2SO_4 , 0,3 g $HgSO_4$ und

¹ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 121 (1953); vgl. diese Z. **142**, 71 (1954).

² Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1012—1015. British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire (England).

³ TUCKER, S. H.: Analyst **64**, 410 (1939); **67**, 320 (1942); **75**, 888 (1950); **79**, 55 (1954).

⁴ Analyt. Chemistry **27**, 1806—1809 (1955). Univ. Uppsala (Schweden).

⁵ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 121 (1952); vgl. diese Z. **142**, 71 (1954).

⁶ Analyt. Chemistry **21**, 1133 (1949); vgl. diese Z. **131**, 448 (1950).

⁷ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1183—1186. Univ. Birmingham (England).

4 ml Schwefelsäure in einem Kjeldahl-Kolben 5 min vorsichtig und 30—90 min stärker erhitzt. Man verdünnt die Säure dann in einem Erlenmeyer-Kolben auf 30 ml, versetzt nach dem Abkühlen bis zur Fällung von HgO tropfenweise mit 60%iger Natronlauge und nach erneutem Kühlen bis zur völligen Neutralisation mit NaHCO_3 . Dann fügt man noch 0,5 g NaHCO_3 hinzu, schüttelt 3—4 min, fügt 2 g KBr hinzu und schüttelt bis zur Bildung einer fast klaren Lösung. Nach Zugabe eines Überschusses an 0,05 n NaOCl -Lösung bis zum Auftreten einer grünlichen Farbe zur Oxydation des Ammoniaks fügt man nach 3 min einen Überschuß an 0,01 n As_2O_3 -Lösung hinzu und titriert den Überschuß unter Verwendung von 5 Tropfen 0,05%iger wäßriger Tartrazinlösung als Indicator mit NaOCl -Lösung zurück. In der Nähe des Endpunktes fügt man nochmals 5 Tropfen Indicator hinzu, der am Endpunkt verblaßt. 1 ml 0,05 n $\text{NaOCl} \cong 0,2335 \text{ mg N}_2$. Für Mikrobestimmungen verwendet man 3—6 mg Probe, 0,625 g K_2SO_4 , 0,075 g HgSO_4 und 1 ml Schwefelsäure und titriert mit 0,02 n NaOCl -Lösung.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen nach dem Verfahren von KJELDAHL hat sich nach Mitteilung von R. BELCHER und M. K. BHATTY¹ Chrom(II)-chlorid als Reduktionsmittel in 2 Fällen (m-Dinitrobenzol und p-Nitranilin) als brauchbar erwiesen. (Für Azobenzol ergaben sich zu niedrige Stickstoffwerte.) — *Ausführung.* Man löst 4 bis 5 mg der Nitroverbindung in 1 ml Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben, gibt ein Stück festes Kohlendioxyd zu, um die Luft auszutreiben, und läßt dann unter Durchmischen 2,0 bis 2,5 ml Chrom(II)-chloridlösung zufließen. Nach dem Wegkochen des Wasserüberschusses fügt man 0,5 g Kaliumsulfat und 0,075 mg Quecksilber(II)-sulfat zu und verfährt weiter wie üblich. — Zur Herstellung der Chrom(II)-lösung versetzt man eine Lösung von 15 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 2,5 n Schwefelsäure mit Quecksilber, das 2% Zink enthält, überschichtet mit Leichtpetroleum und läßt unter gelegentlichem Schütteln bis zur Blaufärbung (etwa 30 min) stehen.

A. KURTENACKER

Bestimmung von Aminostickstoff. K. T. WILLIAMS und M. C. LONG² beschreiben eine Modifikation des Manometer-Apparates nach D. D. VAN SLYKE und J. M. NEILL³ zur Bestimmung von Aminostickstoff (Abb. 1). Um feste Substanzen wie Wolle, Kartoffeln, Geflügelfleisch und Federn zwecks Analyse in den Apparat einbringen zu können, muß die Öffnung des Reaktionsraumes vergrößert werden. Dies wird durch Anbringen eines $\text{S}^{35/25}$ Kugelschliffes ermöglicht; man kann dann auch den Apparat nach beendeter Reaktion leicht reinigen.

BARBARA GRÜTTNER

Über die Fehler, die bei der Bestimmung des Aminostickstoffs nach VAN SLYKE auftreten können, haben G. KAINZ und F. SCHÖLLER⁴ bereits kurz berichtet. Die Verff.⁵ teilen nun Einzelheiten zu ihren Untersuchungen mit. Positive Fehlergebnisse werden erhalten,



Abb. 1. Manometer-Apparat nach WILLIAMS und LONG

¹ Analyst 81, 124—125 (1956).² Analyt. Chemistry 28, 144 (1956). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).³ J. biol. Chemistry 61, 523 (1924); vgl. diese Z. 75, 46 (1928).⁴ Naturwissenschaften 42, 209 (1955); vgl. diese Z. 150, 316 (1956).⁵ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 301, 259—268 (1955). Univ. Wien.

wenn Verbindungen vorliegen, die mit salpetriger Säure ebenfalls Gase entwickeln, obwohl sie keine primäre Aminogruppe haben, wie Isonitrosoverbindungen, Verbindungen mit aktiver Methylengruppe, Monohalogenessigsäuren, Phenole, Nitrosophenole, Schwefelverbindungen, Indole, Oxindole, 5gliedrige Heterocyclen mit Harnstoffgruppierung, hydrolysierbare Verbindungen, Lactame und Sulfonsäureamide. Ferner können noch dadurch zu hohe Werte gefunden werden, daß bei der Desaminierung Verbindungen der oben angeführten Art entstehen, die dann ihrerseits wieder Gase liefern. Für zu niedrige Werte werden 4 Ursachen verantwortlich gemacht, nämlich schlechte Diazotierbarkeit des primären Amins, Bildung relativ beständiger Diazoniumsalze, Nebenreaktionen der intermediär gebildeten Diazoniumsalze und schwer löslicher Verbindungen. — Anomalien können erkannt werden, wenn die Desaminierung erst mit verdünnter und dann mit konz. Nitritlösung vorgenommen wird. Tritt mit konz. Lösung keine stärkere Gasentwicklung auf, so liegt sicher eine primäre Aminogruppe vor. Durch Zusatz von Jodid kann die anomale Stickstoffentwicklung weitgehend, manchmal auch völlig zurückgedrängt werden. Eine Anzahl von primären Aminen reagieren aber nur mit konz. Nitritlösung vollständig. Durch kurzes Erhitzen auf 100°C kann die Reaktionszeit abgekürzt werden. Werden Anomalien festgestellt, so dürfen die Resultate nur unter Zuziehung anderer Analysenmethoden quantitativ ausgewertet werden. — Verff. schlagen folgende *Arbeitsweise* vor: Zur Probe in 2 ml einer Acetatpufferlösung (40%ige Natriumacetatlösung + gleiches Volumen Eisessig) gibt man ein Gemisch aus 1 ml 5%iger Natriumnitritlösung und 0,5 ml 40%iger Kaliumjodidlösung. Nach 15 min erhitzt man das Reaktionsgefäß 1 min mit kochendem Wasser. Dann setzt man 2 ml 30%ige Nitritlösung zu und verfolgt wieder die N_2 -Entwicklung bei 20°C. Nach 45 min erhitzt man in Abständen von 10 min jeweils 1 min auf 100°C bis keine Stickstoffbildung mehr beobachtet wird. Die entwickelten Gase werden mit Kohlendioxyd durch eine Absorptionslösung, bestehend aus 1 Teil einer 7,5%igen Lösung von $NaBrO_3$ und 1 Teil 50%iger Schwefelsäure, gespült, dann mit einer gesättigten Lösung von $Na_2S_2O_3$ gewaschen und in einem Mikroazotometer nach PREGL aufgefangen. G. DENK

Eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage, die von W. SCHÖNIGER¹ angegeben wird, beruht auf folgendem Prinzip. Die organische Substanz wird im evakuierten System durch CuO so verbrannt, daß nur CO_2 , H_2O und N_2 entstehen. Nach fraktioniertem Ausfrieren des Kohlendioxyds mit Hilfe flüssiger Luft und des Wassers mit Hilfe eines Trockeneis-Acetongemisches kann man aus dem Restdruck, der nur dem N_2 entspricht, den N-Gehalt ermitteln. Nach Abpumpen des N_2 und Verdampfen des Kohlendioxyds erhält man einen dem CO_2 entsprechenden Druck; nach dessen Beseitigung kann man in ähnlicher Weise den Wassergehalt bestimmen. Für eine quantitative Bestimmung muß die Apparatur empirisch geeicht werden. Zur Bestimmung des Atomverhältnisses C:H:N braucht man die Einwaage nicht zu kennen. — *Verfahren.* 3–4 mg Substanz werden in einem Quarz- oder Porzellanschiffchen mit CuO überschichtet und in einer Quarzkapsel in ein mit CuO, Ag, Ni, Ag, CuO (drahtförmig) gefülltes Verbrennungsrohr gebracht, dem 2 Ausfrierfallen mit Trockeneis-Aceton bzw. flüssiger Luft angeschlossen sind. Nun wird die Apparatur unter 10^{-2} mm Hg evakuiert und der Druck (Nullwert) notiert. Dann führt man die Verbrennung in 5–6 min bei 900–1000°C durch und liest nach 15 min Wartezeit den Druck im Manometer ab, dessen Differenz zum Nullwert dem N_2 entspricht. Dann pumpt man

¹ Helv. chim. Acta **39**, 650–652 (1956). Pharmaz.-chem. Laboratorium Sandoz, Basel (Schweiz).

alles N_2 ab, trennt die beiden Ausfrierfallen durch einen Dreivegehahn und verdampft das CO_2 durch Erwärmen mit Wasser von Zimmertemperatur. Nach Erreichen eines konstanten Druckes errechnet man die dem CO_2 entsprechende Differenz zum Nullwert. Eine entsprechende Operation mit der das Wasser enthaltenden Ausfrierfalle liefert einen Wert für den H-Gehalt. Die Ablesung des Manometers erfolgt mit Hilfe eines Nonius auf $\frac{1}{10}$ mm Hg genau. Zum Eichern der Apparatur führt man mehrere Verbrennungen mit Azobenzol durch und errechnet aus den gefundenen Steighöhen die Drucke für je 1 mg C, H_2 und N_2 . Falls die Raumtemperatur um mehr als $1^\circ C$ schwankt, müssen die abgelesenen Werte nach den Gasgesetzen korrigiert werden. Die Fehler betragen für 45 bis 80% C etwa 0,3%, für 3–5% $H_2 < 0,1\%$ und für 9–20% $N_2 < 0,3\%$. — Die Methode bewährte sich bei der Untersuchung von Azobenzol, Acetanilid, Isatin und Pikrolonsäure.

HILDEGARD PLUSKAL

Mikrobestimmung von Sauerstoff. *Über kristallisierte Anhydrojodsäure als Oxydationsmittel bei der Mikrosauerstoffbestimmung in organischen Substanzen berichtet J. UNTERZAUCHER¹. Verf. stellt neuerlich fest, daß nicht Jodpentoxyd sondern Anhydrojodsäure das geeignete Oxydationsmittel für die jodometrische Kohlenoxydbestimmung ist². Die Reaktion von Kohlenoxyd mit Anhydrojodsäure verläuft analog der bekannten Jodpentoxydreaktion: $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$ nach dem Schema: $15CO + 2HJO_3 \cdot J_2O_5 = 15CO_2 + 3J_2 + H_2O$. Beide Oxydationsmittel zeigen jedoch gegenüber Wasserstoff ein unterschiedliches Verhalten. Jodpentoxyd reagiert im Gegensatz zu Anhydrojodsäure mit dem aus der thermischen Substanzzersetzung entstehenden Wasserstoff unter Entwicklung von Jod und ist daher für die Mikrosauerstoffbestimmung unbrauchbar. Entsprechend den Herstellungstemperaturen der Jodpentoxydpräparate erhält man unterhalb $196^\circ C$ Anhydrojodsäure und oberhalb $196^\circ C$ Jodpentoxyd. Da der Reinheitsgrad der Anhydrojodsäure für ihre Beständigkeit bei der Gebrauchstemperatur von $118^\circ C$ von Bedeutung ist, beschreibt der Verf. das Herstellungsverfahren von neuem ausführlich. Von käuflichem Jodpentoxyd (Gemisch von Anhydrojodsäure und Jodsäure) wird in Pulverform nacheinander soviel in siedende 60% ige Salpetersäure (60 g HNO_3 + 40 g H_2O) eingetragen, bis man eine gesättigte Lösung erhält. Von 1000 ml Salpetersäure werden etwa 110 g Substanz aufgenommen, wozu etwa 3 Std erforderlich sind. Die siedendheiße Lösung wird durch ein Glasfilitertiegel (Schott 17 G3) filtriert und im Dunkeln bei Zimmertemperatur der Kristallisation überlassen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein. Nach 1–2 Tagen werden die Kristalle von der Mutterlauge abgetrennt und mit 68% iger Salpetersäure gewaschen. Anschließend werden sie in einem grobporigen Glasfilitertiegel getrocknet, indem man etwa 1 Std lang einen trockenen Luftstrom durch die Kristallmasse saugt. Dem Glasfilitertiegel werden 3 Trockentürme vorgeschaltet, von denen die beiden ersten mit Chlorcalcium und der letzte mit Phosphorpenoxyd auf Bimsstein gefüllt sind. Von den trockenen Kristallen werden die letzten Salpetersäurespuren in einem Vakuumexsiccator über Phosphorpenoxyd und Ätzkali entfernt. Das Vakuum wird häufig erneuert. Nach etwa 8 Tagen ist der Salpetersäuregeruch meist verschwunden. Die Kristalle werden im Dunkeln über Phosphorpenoxyd und Ätzkali im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Bei der Herstellung müssen grelles Tageslicht sowie Staub und Feuchtigkeit von den Kristallen ferngehalten werden. Man kann auch Jodpentoxyd oder Jodsäure als Ausgangsmaterial verwenden. Aus einem Ansatz mit 1000 ml 60% iger Salpetersäure werden etwa 75 g An-*

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 822–835. Farbenfabr. Bayer A. G., Leverkusen.

² UNTERZAUCHER, J.: Analyst 77, 584 (1952); Bull. soc. chim. France 1953, C, 71; vgl. diese Z. 142, 305 (1954).

hydrojodsäure erhalten. Für die Mikrosauerstoffbestimmung soll man nur Präparate nehmen, die bei der Gebrauchstemperatur ihr rein weißes Aussehen beibehalten. Um im Oxydationsrohr eine möglichst gleich große, wirksame Oberfläche zu erzielen, verwendet man jeweils Kristallkörner ein- und derselben Größe, die von gröberen und feineren Anteilen durch zwei Siebe von 100 Maschen/cm² und 400 Maschen/cm² abgetrennt werden. Beim Füllen des Rohres muß darauf geachtet werden, daß sich unter keinen Umständen in der Horizontallage ein Kanal bildet. Das frisch beschickte Oxydationsrohr wird in der Mikrosauerstoffapparatur solange mit Stickstoff gespült (etwa 3—4 Std), bis sich im Leerversuch völlige Blindwertfreiheit ergibt. Anschließend werden 1—2 Testanalysen durchgeführt. Dabei beobachtet man zuweilen, daß nur Bruchteile des vorhandenen Sauerstoffgehaltes gefunden werden. Diese Erscheinung beschränkter Reaktionsfähigkeit der Anhydrojodsäure kann nicht befriedigend erklärt werden. Durch mehrtägiges Erhitzen der Rohrfüllung auf 150° C läßt sich jedoch völlige Aktivität erreichen. Die Beständigkeit der kristallisierten Anhydrojodsäure unter den Bedingungen der Sauerstoffbestimmung wurde durch Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff geprüft. Aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß auf die Analyse einer Substanz, die 10% Wasserstoff enthält, ein Sauerstoffplus von etwa 1 µg entfällt.

K. MACHNER

Zur *Mikrobestimmung von Sauerstoff* beschreiben T. KÔNO, K. SATÔ, M. SUZUKI und I. ISOBE¹ in Fortsetzung früherer Arbeiten² einen Regler, der die Glüh-temperatur (1100° C) auch bei langer Glühdauer auf $\pm 5^\circ$ C konstant hält. Die Apparatur besteht aus einem Ofen für etwa 200° C, in dem eine konstante Temperatur eingestellt wird und der über einen Bimetallschalter die Temperatur im eigentlichen Glühofen regelt.

Um die Schwankungen des Blindwertes bei der Mikrobestimmung von Sauerstoff zu verhindern, bauen T. KÔNO, K. SATÔ, M. SUZUKI und I. ISOBE³ einen Strömungsmesser in den Bestimmungsapparat ein und verwenden ein Stickstoffgasometer, wodurch der Druck in der Apparatur während der Analyse konstant gehalten werden kann. Zur Reinigung wird der Stickstoff bei 550—600° C über CuO, bei 450 bis 500° C und bei Zimmertemperatur über metallisches Kupfer und ferner über Silicagel, Calciumchlorid, Ascarit und Anhydron geleitet. Er ist dann frei von Sauerstoff. Die Temperatur wird mit der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Apparatur geregelt.

T. KÔNO, K. SATÔ, M. SUZUKI und I. ISOBE⁴ schlagen ferner zwei Abänderungen des üblichen Verfahrens der Sauerstoffbestimmung vor. 1. Nachdem der Sauerstoff der Probe beim Leiten der Pyrolyseprodukte durch eine Kohleschicht von 1100 $\pm 5^\circ$ C in CO übergeführt und dieses mit Anhydrojodsäure (s. o.) bei 105—115° C oxydiert ist, wird das ausgeschiedene Jod bei 450—500° C auf einer Silbernetzrolle niedergeschlagen und gravimetrisch ermittelt. 1 mg Jod entspricht 0,3152 mg Sauerstoff. 2. Schwefelhaltige Substanzen liefern nur dann befriedigende Werte, wenn das Gas, bevor es durch die Anhydrojodsäure oxydiert wird, durch Wasser geleitet wird. — *Apparative Anordnung.* Das gebildete Kohlenoxyd strömt zu-

¹ J. agric. chem. Soc. Japan 29, 936—938 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan).

² Vgl. diese Z. 148, 285 (1955/56).

³ J. agric. chem. Soc. Japan 29, 938—941 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.)

⁴ J. agric. chem. Soc. Japan 29, 942—946 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.)

nächst durch ein U-Rohr mit Ascarit, welches alle Monate erneuert werden muß, dann durch eine kleine Waschflasche mit Wasser und anschließend durch die Oxydationszone, die aus HJ_3O_8 besteht und beiderseits durch eine Asbestschicht abgeschlossen ist. In einem Abstand von 1 cm folgt der 8 cm lange Ofen zum Erhitzen des Silbernetzes.

G. DENK

Schwefel. Zur Bestimmung sehr kleiner Schwefelmengen, speziell in organischen Substanzen, haben A. S. JONES und D. S. LETHAM¹ eine spektralphotometrische Differenzmethode ausgearbeitet. Sulfat wird von 4-Amino-4'-chlordiphenyl² gefällt, der Reagensüberschuß spektralphotometrisch bestimmt. 4-Amino-4'-chlordiphenyl zeigt ein starkes Absorptionsmaximum im UV-Gebiet bei 254 m μ . Die optischen Eigenschaften des Reagenses sind befriedigend und das BEERSche Gesetz wird im erforderlichen Konzentrationsbereich (2—11 $\mu\text{g SO}_4/\text{ml}$) befolgt. Die Neigung des Niederschlages, an der Oberfläche der Lösung zu haften, wird durch Zugabe von Cetavlon (Cetyltrimethylammoniumbromid) beseitigt. Störendes Phosphat wird vor der Sulfatbestimmung als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt und kann so auch quantitativ erfaßt werden. Hierbei muß aber auf die Gefahr des Aussalzens von 4-Amino-4'-chlordiphenyl durch zu hohe Konzentrationen der entsprechenden Fällungsreagentien geachtet werden. Ammoniumchlorid- und Magnesiumchloriddihydrat-Konzentrationen von 9 mg/ml bzw. 4,5 mg/ml bewirken noch keine Aussalzung. Die günstigste Überführung „organischen Schwefels“ in Sulfat aus Nucleinsäure-Verbindungen erfolgt im zugeschmolzenen Rohr bei 280° C mit konz. Salpetersäure. — *Arbeitsweise.* a) *Sulfatbestimmung.* Zu 0,50 ml Sulfatlösung (30—120 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$) werden 0,50 ml 4-Amino-4'-chlordiphenylreagens (0,19% ig in 0,1 n Salzsäure) und eine Spur Cetavlon zugesetzt. Nach Mischen und 2stündigem Stehen wird die Lösung zentrifugiert. Ein aliquoter Teil von 0,30 ml der überstehenden Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktion dieser Lösung bei 254 m μ in 1 cm-Küvetten gemessen. In gleicher Weise wird eine Blindlösung behandelt und gemessen. Aus dem Differenzbetrag der Extinktionen errechnet man den Betrag des gefällten Reagenses und daraus den Sulfatgehalt. Der Fehler liegt unter 1%. Liegen phosphathaltige Substanzen vor, so wird das Phosphat in üblicher Weise als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt, wobei darauf zu achten ist, daß die Konzentrationen der Fällungsreagentien genügend klein gehalten werden. Nach Abzentrifugieren des Phosphatniederschlages wird die Sulfatbestimmung wie beschrieben durchgeführt. Die Abweichungen vom theoretischen Gehalt liegen hier unter 2%. b) *Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen.* Die Substanz (20—50 μg Schwefel) wird mit 0,6 mg Natriumchlorid und 0,2 ml konz. Salpetersäure 3 Std im abgeschmolzenen Rohr auf 280° C erhitzt. Anschließend wird der Inhalt des Röhrchens im Warmluftstrom getrocknet, mit Wasser aufgenommen und die Sulfatbestimmung wie beschrieben durchgeführt. Eine Blindprobe wird in gleicher Weise behandelt. Mit einer weiteren Substanz-einwaage wird nach gleicher Behandlung festgestellt, ob beim Oxydationsvorgang UV-absorbierende Verbindungen entstehen. Bei den von den Verff. untersuchten organischen Substanzen (Mercaptale von Thioglykolsäure, Thioglykolsäure-derivate von Desoxyribonucleinsäure aus Kalbsthymus) waren diese UV-Leerwerte zu vernachlässigen. Die Fehler liegen auch hier unter 2%. Diese Methode ist der Submikromethode von C. M. JOHNSON und H. NISHITA³ gleichwertig, jedoch einfacher in ihrer Anwendung.

H. SPECKER

¹ Analyst 81, 15—18 (1956). Univ. Edgbaston, Birmingham (England).

² BELCHER, R., A. J. NUTTEN and W. I. J. STEPHEN: J. chem. Soc. (London) 1953, 1334; vgl. diese Z. 143, 132 (1954).

³ Analyt. Chemistry 24, 736 (1952); vgl. diese Z. 139, 152 (1953).

Die Bestimmung von Schwefel bei der Mikroanalyse fluorhaltiger organischer Verbindungen führen R. BELCHER und A. M. G. MACDONALD¹ nach einem Aufschluß mit metallischem Natrium wie bereits für andere Bestimmungen beschrieben² durch. Der zum Sulfat oxydierte Schwefel wird dann als BaSO_4 gefällt, mit Äthylendiamintetraacetatlösung (EDTA) umgesetzt und das überschüssige EDTA mit MgCl_2 gegen Solochromschwarz als Indicator zurücktitiert. Bei 3—10 mg Substanz mit 10 bis 30% S wird dieser mit einem Fehler von höchstens 0,2% wiedergefunden. — Verfahren. 3—10 mg Substanz werden in einem senkrecht in einer kleinen Bombe stehenden Nickelzylinder von 1 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe mit 70—100 mg Natrium versetzt und nach Verschuß der Bombe in senkrechter Lage 1 Std auf 600° C erhitzt. Nach dem Abkühlen zerstört man überschüssiges Natrium durch Äthylalkohol und die letzten Reste durch einige Tropfen Wasser, spült die Bombe mit 10 ml Wasser und oxydiert durch 5 min langes leichtes Kochen mit 2 ml Perhydrol. Dann verkocht man das Perhydrol, entfernt den Ni-Zylinder nach gutem Auswaschen und filtriert nötigenfalls mit Hilfe eines PREGL-Filters Nr. 1 kleine C-Teilchen. Dann neutralisiert man mit 2 n Salzsäure gegen Methylrot, dampft auf 40—50 ml ein und fügt 1 ml 2 n Salzsäure und, um F^- zu binden, 5 ml 2,5%ige Borsäure hinzu. Nach 1 min Kochen fällt man BaSO_4 durch tropfenweise Zugabe von 1 ml 10%iger BaCl_2 -Lösung, digeriert 1 Std bei 90—95° C und läßt über Nacht stehen. Der Niederschlag wird mit 3 Anteilen von 3—4 ml Wasser filtriert, bis zur Chloridfreiheit (etwa 8 mal) mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und zusammen mit dem Filter nach Zugabe von 5 ml 0,02 m EDTA-Lösung und 3 ml Ammoniak (1 Teil konz. NH_3 + 1 Teil Wasser) 5 min leicht gekocht und unter fließendem Wasser abgekühlt. Dann fügt man genügend 0,5%ige, frisch bereitete Lösung von Solochromschwarz in Alkohol hinzu (klare blaue Farbe) und titriert mit 0,01 m MgCl_2 -Lösung bis zur Rotfärbung und dem Verschwinden der letzten Spuren Blaufärbung. In der Nähe des Endpunktes muß langsam titriert werden. Am besten ist dieser bei künstlicher Beleuchtung zu erkennen. 1 ml 0,02 m EDTA-Lösung entspricht 0,6412 mg S.

HILDEGARD PLUSKAL

Eine Methode der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen (Holz, Holzschliff, Gummi usw.) durch Aufschluß mit Überchlorsäure und darauffolgende Überführung in Schwefelwasserstoff mit einer Reduktionsmischung wird von P. O. BETHGE³ beschrieben. Je nach dem Schwefelgehalt der Probe, der zwischen 0,01 und 100% schwanken kann, werden 9 mg bis 1 g in dem bereits früher⁴ beschriebenen Apparat mit 5 ml der Aufschlußsäure aus 40 ml Überchlorsäure (D 1,69) und 60 ml Salpetersäure (D 1,40) versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die gesamte Salpetersäure abdestilliert ist und Dämpfe von Überchlorsäure entweichen. Die Salpetersäure wird wieder dazugegeben und nochmal abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 8 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,49) versetzt und in einem inerten Gasstrom gelinde erwärmt, um die Hauptmenge des Broms zu entfernen. Zur Lösung werden dann in einem besonderen Destillierapparat 7 ml der Reduktionsmischung gegeben, die erhalten wird durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler von 160 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,70), 45 ml 50%iger Unterphosphorigsäurelösung und 160 ml Salzsäure (D 1,19). Unter Durchleiten

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 1187—1192. Univ. Birmingham (England).

² BELCHER, R., A. M. G. MACDONALD u. A. J. NUTTEN: Mikrochim. Acta (Wien) 1954, 104; vgl. diese Z. 145, 363 (1955).

³ Analyt. Chemistry 28, 119—122 (1956). Swedish Forest Products, Res. Lab. Stockholm (Schweden).

⁴ BETHGE, P. O.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 10, 317 (1954); vgl. diese Z. 145, 305 (1955).

von Stickstoff wird 15 min gekocht, die entweichenden Gase werden in 20 ml 3 n Natronlauge aufgefangen, die zum Schluß in 15 ml 5 m Phosphorsäure gegeben und dann mit 0,01 n Jodlösung versetzt wird. Der Überschuß an Jod wird mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert¹. — Das Original enthält eine genaue Beschreibung der Apparaturen.

G. DENK

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels läßt sich nach J. KÖRBL und R. PRIBIL² rasch (in etwa 30 min) so durchführen, daß man die Probe in dem früher beschriebenen Verbrennungsapparat im Sauerstoffstrom mit Silberpermanganat als Katalysator verbrennt³, wobei die Schwefeloxyde quantitativ im Katalysator als Silber- bzw. Mangansulfat gebunden werden. Man bringt dann das gesamte Sulfat mit heißem Wasser in Lösung und versetzt die Lösung zur Abscheidung des Silbers mit manganiger Säure und Wasserstoffperoxyd: $2\text{Ag}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Dabei geht eine dem Silbersulfat äquivalente Menge Mangansulfat in Lösung. Das gesamte Sulfat ist jetzt also als Mangansulfat vorhanden. Man bestimmt im Filtrat von dem erhaltenen Niederschlag das Mangan komplexometrisch und berechnet daraus den Sulfatgehalt. Bei Durchführung der Umsetzungsreaktion mit MnO_2 und H_2O_2 ist auf vollständige Abwesenheit von Säure (auch von Kohlensäure) zu achten, weil sonst mehr Mangan in Lösung geht als dem Sulfat entspricht. Die Verff. verwenden deshalb nicht das freie Wasserstoffperoxyd, das immer schwach sauer reagiert, sondern eine Lösung von Harnstoffperoxyhydrat (erhalten durch Kristallisation aus einer Lösung von Harnstoff in 30%igem Wasserstoffperoxyd). Der Silberpermanganatkatalysator muß vor der Benutzung 3 Std auf 500° C erhitzt werden, um das zunächst gebildete Ag_2O , das Fehler verursachen würde, vollständig in metallisches Silber überzuführen. Unter Einhaltung der genannten Bedingungen mit reinem Schwefel (4–22 mg S) ausgeführte Versuche ergaben nach Mitteilung der Verff. Fehler von etwa $\pm 0,5\%$. A. KURTENACKER

Einige Ultramikromethoden in der quantitativen organischen Elementaranalyse zur Bestimmung von S, N, C und H werden von W. J. KIRSTEN⁴ beschrieben. — *Bestimmung von Schwefel.* Man arbeitet durch alkalische Oxydation des bei der Verbrennung und anschließender Hydrierung⁵ aus der Substanz entstandenen Schwefelwasserstoffs. Als Oxydationsmittel können Jodat oder Jod dienen. Überschüssiges Jodat oxydiert in alkalischer Lösung bis Sulfat. Nach dem Ansäuern kann man das dem Sulfid entsprechende freigewordene Jod in Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln und colorimetrieren. Bei Verwendung von Jod in Kalilauge oxydiert das intermediär gebildete Hypojodit (das auch in Jodat und Jodid übergeht) in gleicher Weise wie oben. Beim folgenden Ansäuern wird aber nur das dem nicht umgesetzten Jodat entsprechende Jod frei, dieses wird durch einen warmen Pentangasstrom ausgetrieben, während die dem Sulfid entsprechende Menge Jodid erst durch neues zugesetztes Jodat freigesetzt, ausgeschüttelt und colorimetriert werden kann. — *Arbeitsweise.* Man absorbiert in 1 ml 10 n Natronlauge und stellt die Lösung nach Zugabe von 2 ml 10% iger Jodsäurelösung (großer

¹ Siehe dazu BETHGE, P. O.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 129 (1953); vgl. diese Z. **144**, 377 (1955).

² Chem. Listy **50**, 232–235 (1956) [Tschechisch]. Coll. czechoslov. chem. Commun. **21**, 322–326 (1956). Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag.

³ KÖRBL, J.: Chem. Listy **49**, 858, 862, 1532 (1955); vgl. diese Z. **150**, 299 (1956). **153**, 282 (1956).

⁴ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 836–842., Univ. Uppsala (Schweden).

⁵ KIRSTEN, W. J.: Mikrochem. verein. Mikrochimica Acta **35**, 174 (1950); Analyt. Chemistry **25**, 74 (1953); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951); **142**, 68 (1954).

Überschuß) 10 min in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird mit 2 ml CCl_4 versetzt, mit 3 ml 10 n Schwefelsäure angesäuert und das Jod durch 1 min langes Schütteln extrahiert und bei 513 m μ mit Hilfe von Vergleichslösungen ausgewertet. Erwärmt man mit alkalischer Jodlösung, so bleibt eine dem Sulfid entsprechende Jodidmenge in Lösung. Vertreibt man das freigewordene Jod durch Hindurchblasen eines warmen Pentangasstromes, so kann man das in Lösung gebliebene Jodid durch Zusatz von Jodat zu Jod oxydieren, mit CCl_4 ausschütteln und colorimetrieren. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{S} + 4\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HJ}$ und ist wesentlich empfindlicher als die Reaktion mit Jodsäure, die der Gleichung: $5\text{H}_2\text{S} + 8\text{HJO}_3 = 4\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht. — *Bestimmung von C, H und N.* Nach einer vom Verf.¹ beschriebenen Methode zur Bestimmung von C, H und N wird die Substanz mit metallischem Kupfer und reinem Sauerstoff in einem zugeschmolzenen dünnen Quarzröhrchen erhitzt und das Röhrchen in einer evakuierten Apparatur über Hg zerbrochen. Die einzigen nach der Verbrennung vorhandenen gasförmigen Stoffe sind H_2O , CO_2 und N_2 . Das bei 10 mm Gasdruck gemessene Volumen I entspricht der Summe dieser 3 Bestandteile. Erhöht man den Gasdruck auf Barometerdruck, so entspricht das Volumen II nur noch $\text{CO}_2 + \text{N}_2$. Saugt man dann etwas Kalilauge in die Apparatur, so gibt das bei Barometerdruck gemessene Volumen III nur noch N_2 an. Mit der bei W. KIRSTEN¹ beschriebenen Apparatur für 0,1—0,2 mg Substanz betrug der Fehler $\pm 2\%$. Um die Methode genauer zu gestalten, wurde in einer größeren Apparatur mit 0,5 bis 1,0 mg Einwaage gearbeitet und nur noch mit CuO erhitzt, das bei der Verbrennung teilweise reduziert wird. Die Genauigkeit hat den gleichen Wert wie bei entsprechenden Mikromethoden mit 3—5 mg Einwaage. Versuche, die Gase im Verbrennungsrohr mit dem Massenspektrometer zu bestimmen, sind im Gange.

HILDEGARD PLUSKAL

Chlor, Brom. Eine neue Anwendung der KARL FISCHER-Reaktion zur Bestimmung von Chlor oder Brom in N-Halogenverbindungen wird von R. W. FREEDMAN² beschrieben. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Reduktion von Jod oder Brom durch Schwefeldioxyd in Pyridin bei Gegenwart eines Wasserüberschusses. Durch Zugabe von Kaliumjodid oder -Bromid und Essigsäure zur N-Halogenverbindung in Pyridin-Methanol-Wasser werden Jod bzw. Brom in Freiheit gesetzt. Das Titrationsverfahren mit SO_2 -Lösung hat vor der üblichen Titration mit Thio-sulfatlösung die Vorzüge, daß es auch für wasserunlösliche Verbindungen anwendbar ist, daß man Brom direkt titrieren kann und daß die zulässigen Konzentrationen bis zu 5 n hinaufgehen. — *Vorschrift.* 3 mVal der Probe werden in 50 ml Methanol (wasserlösliche Proben in 50 ml Wasser) gelöst (gegebenenfalls unter Zugabe von 20 ml Chloroform), die Lösung wird mit 10 ml 15% iger wäßriger KJ-Lösung und 5 ml Eisessig versetzt und in üblicher Weise (Dead stop-Verfahren oder visuell) mit 0,5 n SO_2 -Lösung in Methanol-Pyridin (oder auch in Methanol) titriert. Bei Analysen von N-Chlor- und N-Brom-succinimid, N-Chloracetamid, Chloramin T und Dichlor-dimethylhydantoin beträgt der mittlere Fehler 0,12%. K. CRUSE

Bestimmung von Metallen in organischen Substanzen. Eine Literaturübersicht über die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten gibt A. SYKES³. Es handelt sich um Methoden zur Bestimmung von Sb, B, Ge, Fe, Hg, Se, Si, Te, Sn, In, Li und einigen anderen Metallen (58 Literaturzitate).

A. KURTENACKER

¹ Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954); vgl. diese Z. **145**, 352 (1955).

² Analyt. Chemistry **28**, 247—249 (1956). Colgate-Palmolive Co., Jersey City, N. J. (USA).

³ Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1155—1168. Univ. Birmingham (England).

Zur schnellen gravimetrischen Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen kochen H. F. WALTON und H. A. SMITH¹ die Probe mit einer Mischung aus Jodwasserstoffsäure und Jod und fällen anschließend das dabei entstandene $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ -Ion als Kupfer(II)-propylen-diamin-Quecksilberjodid $[(\text{Cupn}_2) [\text{HgJ}_4)]$. Die Abweichungen betragen etwa 1%; Phosphat und Acetat stören, wenn sie in höherer Konzentration vorliegen. Das Molekulargewicht der Verbindung beträgt 920,2. — *Ausführung.* 5 ml der flüssigen oder der festen, in 5 ml „Cellosolve“ (Diäthyläther von Äthylenglykol) gelösten Substanz kocht man mit 10 ml eines Gemisches aus 40 g Kaliumjodid, 4 g Jod und 100 ml 6 n Schwefelsäure mindestens 30 min am Rückflußkühler, verdünnt auf 75–100 ml und erhitzt zum Sieden. Dann reduziert man das Jod mit festem Natriumsulfit, zerstört überschüssiges Sulfit wieder vorsichtig mit Kaliumjodat bis eben eine schwache Gelbfärbung auftritt, neutralisiert mit Ammoniak und gibt zur siedenden Lösung 5 ml der Reagenslösung, die man durch Mischen von 1 Volumteil 1,2-Propylen-diamin mit 5 Volumteilen 1 m Kupfersulfatlösung erhält. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Filtertiegel, wäscht erst mit 50 ml einer Lösung, die 1 g Kaliumjodid und 2 ml der Reagenslösung im Liter enthält und dann mit 25 ml Äthanol, trocknet 15–30 min bei 105°C und wägt.

G. DENK

Zur Bestimmung von Bleispuren in organischen Substanzen beschreibt J. C. GAGE² eine Methode, welche keine mikrochemische Spezialausbildung beim Ausführenden voraussetzt und auch keine extreme Bleifreiheit aller Reagentien verlangt. Die Einwaage wird in Gegenwart von nitrosen Gasen bei 500°C verhältnismäßig schnell verascht, die Asche in Salzsäure gelöst, das Blei als Diäthyl-dithiocarbaminat von den übrigen Metallen abgetrennt und schließlich als Dithizonat quantitativ bestimmt. — *Ausführung.* Eine bis zu 5 g Trockensubstanz enthaltende Probenmenge wird in ein einseitig geschlossenes Röhrchen (Abbildung im Original) aus schwer schmelzbarem Glase eingewogen und in der Höhlung eines passend konstruierten elektrischen Ofens zunächst bei 250°C getrocknet, wobei mittels eines Schliffaufsatzes durch Watte filtrierte Luft hindurch gesaugt wird. Danach läßt man die organische Substanz bei 500°C verkohlen, trinkt den Rückstand mit 50%iger Magnesiumnitratlösung, welche man zuvor durch Schütteln mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff bei pH 9,5 bleifrei gemacht hat, und verbrennt die Kohle ebenfalls bei 500°C in einem Luftstrom, welcher sich beim Durchsaugen durch eine Mischung von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure mit nitrosen Gasen beladen hat. Man löst die Asche in 5 ml etwa 20%iger Salzsäure, dampft ein, trocknet im Luftstrom bei 250°C und nimmt in 10 ml etwa 2%iger Salzsäure auf. Zu der Aschenlösung fügt man 25 ml einer Citrat-Hydrogencarbonatlösung (25 g Natriumcitrat und 4 g Natriumhydrogencarbonat mit Wasser zu 100 ml gelöst), worin man kurz vor Gebrauch 5–10 mg festes Natriumdiäthyl-dithiocarbaminat aufgelöst und welche man dann durch Ausschütteln mit 25 ml einer Mischung von Pentanol und Toluol (1:1) von Bleiverunreinigungen befreit hat. Die Pentanol-Toluolphase schüttelt man mit verdünnter (2%iger) Salzsäure und benutzt sie danach zum Extrahieren des Bleis aus der Aschenlösung, welche durch das Vermischen mit der Citrat-Hydrogencarbonatlösung einen pH -Wert von etwa 7 erlangt haben soll. Den organischen Extrakt wäscht man mit 25 ml bidestilliertem Wasser und schüttelt das Blei mit 2 mal 10 ml verdünnter (2%iger) Salzsäure aus. Nebenher entzieht man 25 ml einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff (2 mg/100 ml) das Dithizon durch Schütteln mit 25 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g Natriummeta-

¹ Analyt. Chemistry 28, 406–407 (1956). Univ. Boulder, Colo. (USA).² Analyst 80, 789–796 (1955). Imp. Chem. Ind. Ltd., The Frythe, Welwyn, Herts. (England).

bisulfit in 95 ml etwa 10 m Ammoniak + 5 ml Kaliumcyanidlösung (10 g/100 ml), wäscht die wäßrige Schicht mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und vermischt sie mit der salzsauren Bleilösung. Die sich bildende Bleidithizonverbindung extrahiert man durch Schütteln mit 10 und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Absorption bei 515 m μ . — Da bei der Isolierung des Bleis über das Diäthylthiocarbaminat unerklärlicherweise ungefähr 10% verlorengehen, muß man denselben Arbeitsgang wie mit der Aschenlösung auch mit den bekannten Bleimengen zur Aufstellung einer Eichkurve durchführen.

F. NEUMANN

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikromethoden zur Erkennung von organischen Verbindungen bespricht N. D. CHERONIS¹ kritisch und berichtet dann über ein *neues Verfahren zur Identifizierung von Fettsäuren und neue Reagentien zum Nachweis reduzierender Funktionen in organischen Verbindungen*. — Das zur *Identifizierung der Fettsäuren* herangezogene Verfahren beruht auf der Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivate. Mit einem passenden Lösungsmittel gelingt eine scharfe Trennung der Säuren mit 2–9 C-Atomen einerseits von den höheren Fettsäuren andererseits. Allgemein gilt, daß ein Lösungsmittelsystem mit hohem Gehalt an organischem Lösungsmittel schlechte oder gar keine Trennungen ergibt. Geeignet sind dagegen Gemische mit hohem Anteil an wäßriger Komponente, in denen die niederen Fettsäuren zunehmend rascher beweglich werden. Die günstigsten Ergebnisse werden erzielt, wenn man 1–3 μ g Probe aufträgt und in einer auf pH 11,6 gepufferten Lösung arbeitet. — *Ausführung*. Das Fettsäuregemisch (z. B. ein Gemisch von je 0,3 mg Caprinsäure und Palmitinsäure) wird mit der berechneten Menge Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, die Lösung wird eingedampft und 30 min bei 130° C getrocknet. Man versetzt dann mit 0,5 ml Thionylchlorid, erhitzt 15 min unter Rückfluß auf 55° C, entfernt das Thionylchlorid unter vermindertem Druck, gibt eine Lösung von 1,21 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 3,5 ml Benzol zu, erhitzt 20 min unter Rückfluß und extrahiert dann 2 mal mit je 0,5 ml konz. Salzsäure, 1 mal mit 0,5 ml 10%iger Salzsäure und schließlich mit 0,5 ml Wasser. Man trägt 5–10 μ l der Benzollösung (mit 3–4 μ g Substanz) auf Streifen von Whatman Nr. 1-Papier (18 $\times$ 1,2 cm) auf und chromatographiert aufsteigend mit 0,7 ml einer NaOH-Na₂HPO₄-Lösung von pH 11,2, die mit Methyläthylketon gesättigt ist. Wenn die Lösungsmittelfront die 14 cm-Marke auf dem Papier erreicht hat, trocknet man bei 100° C und lokalisiert die Flecken durch Beobachten im UV-Licht. Beim Besprühen mit 1 n Natronlauge werden die Flecken braun. Zur Identifizierung läßt man gleichbehandelte Proben reiner Fettsäuren parallel laufen. — *Tetrazoliumsalze zum Mikronachweis reduzierender Funktionen in organischen Verbindungen*. Von 28 erstmalig hergestellten Mono- und Ditetrazoliumsalzen gestatten zwei einen 7 bis 10 mal empfindlicheren Nachweis von reduzierenden Zuckern als das bekannte Triphenyltetrazoliumchlorid. Die neuen Reagentien sind 2,5-Diphenyl-3-o-biphenyltetrazoliumchlorid (Biphenyltetrazoliumviolett) (Erfassungsgrenze 2 μ g Glucose) und p-Anisyltetrazoliumblau (Erfassungsgrenze 1 μ g oder weniger Glucose). — *Ausführung*. Man versetzt 0,1 ml der 1%igen Lösung des Tetrazoliumsalzes mit 0,3 ml 0,3 n Natronlauge und 0,5 ml Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt zu der höchstens sehr schwach gelbgefärbten Lösung 0,1 ml der zu prüfenden Lösung (enthaltend 1–20 μ g reduzierender Substanz) und erhitzt 30 sec zum Sieden. Die entstehende violettrote bzw. blaue Färbung muß beständig sein. Andernfalls

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 925–947; Trans. New York Acad. Sci., Ser. 2, 18, 516–521 (1956). Brooklyn College, Brooklyn 10, N.Y. (USA).

ist die Konzentration der zu prüfenden Lösung zu erhöhen. Bei großen Mengen reduzierender Substanz fällt ein Niederschlag aus, der sich in Aceton zu einer tiefgefärbten Flüssigkeit löst.

A. KURTENACKER

Direkte potentiometrische Titrationsen einiger organischer Verbindungen mit Perjodatlösung als Maßflüssigkeit beschreiben A. BERKA und J. ZÝKA¹. Als Indicatorelektrode dient eine Platinelektrode, als Vergleichselektrode die gesättigte Kalomelelektrode. — *Hydrazinderivate* (*Isonicotinsäurehydrazid*, *Phenylhydrazin*, *Semicarbazid*, *Thiosemicarbazid*) reduzieren KJO_4 in 9 n salzsaurer Lösung zu JCl und verbrauchen daher für je 3 Mole Hydrazinderivat 2 Mole Perjodat. Die Potentialeinstellung braucht 30 sec bei Phenylhydrazin und Semicarbazid, bis zu 5 min bei den anderen Verbindungen. — *Cystein* reduziert unter ähnlichen Bedingungen bei besonderem Verlauf der Titrationskurve zu Jod (7 Mole Cystein $\cong$ 2 Mol Perjodat). — *Ascorbinsäure* gibt zwei Potentialsprünge, einen bei der Reduktion zu Jod (380 mV), den zweiten bei der JCl-Bildung (600 mV). Die Potentialeinstellung braucht 1 min. Der erste Sprung wird in 0,001 m Lösung unkenntlich. — *Hydrochinon* gibt in 6–7 n Salzsäure JCl; in 1 n Salzsäure treten 2 Potentialsprünge (Jod und JCl) auf. Die Potentialeinstellung in der Nähe des Äquivalenzpunktes braucht 5 min. Das Verfahren wird zur analytischen Hydrochinonbestimmung empfohlen. — Bei *Thioharnstoff* und *Thiosinamin* tritt der Potentialsprung bei der Reduktion des Perjodats zu Jodid ein (8 Mole Thioharnstoff bzw. Thiosinamin entsprechen 1 Mol Perjodat). Die Titration wird am besten in 1 n Salzsäure ausgeführt. Der Verlauf der Titrationskurve entspricht der beim Dead stop-Verfahren. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes färbt sich die Lösung durch fre werdendes Jod braun.

A. KURTENACKER

Für coulometrische Bestimmungen organischer Basen verwendet C. A. STREULI² Acetonitril als Lösungsmittel, dem zur Leitfähigkeitserhöhung Lithiumperchlorattrihydrat (0,05 n) zugesetzt ist, so daß die Lösung gleichzeitig etwa 0,3% Wasser enthält, aus dem Wasserstoff-Ionen elektrolytisch bei konstantem Strom nach W. D. COOKE³ an einer Platinnetzanode entwickelt werden können. Als Kathode dient eine Platinspirale, die in 1%ige Lithiumsalzlösung taucht und mittels Elektrolytbrücke (1% Lithiumperchlorattrihydrat, 5% Agar) mit der Lösung verbunden ist. Als Indicator wird eine Glaselektrode gegen eine Kalomелеlektrode geschaltet, deren Anzeige laufend registriert wird. Zur Analyse wird im Prinzip nach der Vorschrift von W. D. COOKE, C. N. RELLEY und N. H. FURMAN⁴ verfahren. Nach Titration einer Blindprobe (100 ml) werden in der vortitrierten Lösung 2 ml-Proben analysiert. Ein Fehler der Zeitmessung von 1 sec bei 300 bis 400 sec Dauer entspricht 2–3 μg Amin bei 2 Milliamp. Stromstärke. Das Verfahren ist für aromatische Amine ungeeignet. Bei Gegenwart von Chlorid treten erhebliche Fehler auf. Bei der Bestimmung von Pyridin, Diphenylguanidin, Triäthylamin und Benzylamin (0,5–1 mg-Proben) liegt der Fehler unter 2%. K. CRUSE

Ein modifiziertes Verfahren zur Mikro- und Halbmikrobestimmung von Alkoxygruppen, wobei den möglichen Fehlerquellen Rechnung getragen wird, teilen R. BELCHER, J. E. FILDES und J. A. NUTTEN⁵ mit⁶. — *Ausführung der Halb-*

¹ Chem. Listy **50**, 314–315 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

² Analyt. Chemistry **28**, 130–132 (1956). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.

³ Coulometric Methods, Organic Analysis, Intersci. Publish., New York 1954.

⁴ Analyt. Chemistry **23**, 1662 (1952); vgl. diese Z. **137**, 370 (1952/53).

⁵ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 16–22 (1955). Univ. Birmingham (England).

⁶ Vgl. auch diese Z. **151**, 294 (1956).

mikrobestimmung. Man reinigt die Apparatur (Abb. 1) 10 min lang mit warmer Chromschwefelsäure, spült gut mit Wasser und trocknet bei 120° C. Dann gibt man 3—4 ml 10% ige Natriumantimonyltartratlösung in den Spiralwäscher. In die Halbmikrovorlage pipettiert man 10 ml 10% ige Natriumacetattrihydratlösung in Eisessig und fügt 0,3 ml Brom zu. Alle Schläffe werden mit Siliconfett geschmiert. An einen der Seitenarme (A_1 , A_2) schließt man eine Wasserstrahlpumpe an und

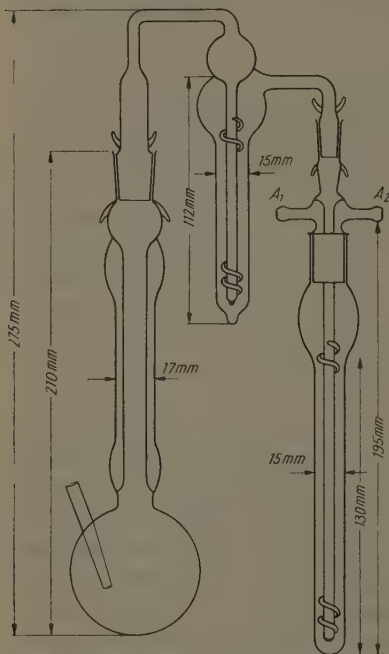


Abb. 1. Apparatur zur Alkoxygruppen-Bestimmung nach BELCHER u. Mitarb.

saugt einen langsamen Luftstrom über die Flüssigkeitsoberfläche der Vorlage. Von der Probe wägt man 15—20 mg in ein Pt-Schiffchen ein und läßt es durch den Kühler in den Reaktionskolben hineingleiten. Durch den Seitenarm fügt man (als Lösungsmittel für die Probe) 0,5 ml einer Lösung von 1 g Phenol in 10 Tropfen Propionsäureanhydrid in den Reaktionskolben. Man erwärmt, bis die Probe gelöst ist. Dann kühlt man und versetzt mit einem kleinen Tropfen Quecksilber und 5 ml Jodwasserstoffsäure mittels fein ausgezogener Pipette durch den Seitenarm und verbindet diesen mit einem Kohlendioxydentwickler (mit Trockeneisgefülltem DEWAR-Gefäß). Den Gastrom stellt man auf eine Geschwindigkeit von 1 Blase/sec ein und bringt das Reaktionsgemisch im Kolben mit dem Mikrobrenner, der 15 cm unterhalb des Kolbens aufgestellt wird, langsam zum Sieden. Dann nähert man die Flamme so, daß das Kondensat der Dämpfe nicht über die halbe Höhe des Kühlers hinausgeht. Man kocht 60 min. Diese Zeit reicht zur Zersetzung der meisten Verbindungen aus, gewisse Tri- und Tetramethoxy-Verbindungen erfordern aber 1,5 bis 3 Std,

Äthoxyverbindungen wenigstens 1,5 Std Kochdauer. Während der letzten 20 min soll das Wasser aus dem Kühler entfernt sein. Nach Beendigung des Erhitzens bringt man die Absorptionsflüssigkeit in einem 250 ml-Kolben, in dem sich 5 ml der 25% igen wäßrigen Natriumacetattrihydratlösung befindet, spült nach, sorgt aber dafür, daß die Gesamtflüssigkeitsmenge nicht mehr als 40 ml beträgt. Man versetzt tropfenweise mit Ameisensäure zur Zerstörung des Bromüberschusses, fügt 0,5 g Kaliumjodid und 5 ml 10% ige Schwefelsäure zu, läßt den Kolben 5 min verschlossen stehen und titriert dann das freigesetzte Jod mit 0,05 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator. Eine Blindwertbestimmung mit allen Reagentien erfolgt unter gleichen Bedingungen. 1 ml 0,05 n Thiosulfatlösung entspricht 0,2586 mg Methoxyl oder 0,3755 mg Äthoxyl. — *Ausführung der Mikrobestimmung.* Man füllt den Wäscher wie vor; in die kleine Mikrovorlage gibt man 5 ml Natriumacetat-Eisessigsäurelösung und 0,2 ml Brom. Die Einwaage beträgt 3—5 mg, zur

Auflösung dienen 3 kleine Tropfen Phenol-Propionsäureanhydrid-Gemisch. Nach Zusatz von 2 ml Jodwasserstoffsäure verfährt man genau so wie bei der Halbmikromethode. Nach dem Erhitzen überträgt man den Inhalt der Vorlage und die Waschflüssigkeiten in einen 100 ml-Kolben mit 3 ml wäßriger Natriumacetatlösung, beachtet, daß das Volumen der Flüssigkeit nicht 40 ml übersteigt, zerstört das überschüssige Brom, fügt 0,5 g Kaliumjodid und 5 ml Schwefelsäure zu und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung.

H. FREYTAG

Zur Trennung primärer und sekundärer Alkan- und Cycloalkanthiole von tertiären Alkanthiolen arbeiteten R. L. HOPKINS und H. M. SMITH¹ in Fortführung früherer Untersuchungen² eine neue Methode aus, die auf der Feststellung beruht, daß die Verbindungen der ersten Gruppe in flüssigem Ammoniak unlösliche Ammoniummercaptive bilden, während die tertiären Verbindungen in Lösung bleiben. Die Wirksamkeit der Trennung beträgt 60–98%; sie ist vom Molekulargewicht und von der Struktur abhängig und erstreckt sich auf Thiole mit C₆ bis C₁₂. Geradkettige Ammoniummercaptive sind weniger löslich als verzweigte, kettige gleichen Molekulargewichts. Ebenso sind primäre Mercaptive weniger löslich als sekundäre von gleicher Struktur der Ketten. Die Löslichkeit von n–1-Alkanmercaptiden nimmt mit Erhöhung des Molekulargewichts ab. Eine Ausnahme bilden Ammoniummethyl- und Ammoniumäthylmercaptid; ersteres ist in Ammoniak sehr wenig zum Unterschied von höherem Mercaptid löslich. — *Methode.* Man fügt die Lösung der Probe in 50 Vol. Dimethyläther langsam unter Umrühren zu 100 Vol. flüssigem Ammoniak (zu 50 Vol. bei C₁₂), läßt 30 min in einem Trockeneisbad stehen und filtriert dann durch ein Filter in vorgekühltem Trichter mit evakuierten Doppelmantel. Bevor man mit dem Filtrieren beginnt, stellt man im Filtrierkolben etwas mehr Natriumaminoäthoxyd her, als zur Neutralisation des tertiären Thiols erforderlich ist, indem man Natrium in flüssigem Ammoniak löst und Monoäthanolamin bis zum Verschwinden der Blaufärbung zufügt. Aus dem Filtrat verdampft man die Lösungsmittel, versetzt mit Wasser, säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, destilliert die tertiäre Thiofraktion im Dampfstrom ab² und ermittelt ihre Menge. In dem Niederschlag auf dem Filter zersetzt man das Ammoniummercaptid durch Aufblasen von Luft und löst die Fraktion der freigesetzten primären und sekundären Thiole mit Pentan, das dann abdestilliert wird. Die Menge des Rückstandes wird gemessen. Manche Ammoniummercaptive sind schwer zersetzbar. In solchen Fällen gibt man auf das Filter etwas Trockeneis, läßt einige Minuten stehen und wäscht mit Pentan. Es verbleibt ein Rückstand von Ammoniumcarbaminat. Alle Operationen sind nach dem Filtrieren ohne Unterbrechung durchzuführen, um Oxydation der Thiole nach dem Vertreiben des Ammoniaks und Zutritt von Luft zu vermeiden. Die Gefahr der Oxydation ist gering, wenn der Filtratrückstand sofort nach dem Verjagen des Ammoniaks mit angesäuertem Wasser verdünnt wird. Die isolierte Mercaptanfraktion analysiert man ultrarotspektrophotometrisch. Die absolute Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$. — Die Methode ist auf die Trennung von 5-Äthyl-2-nonanthiol und tert.-Dodecylmercaptan nicht anwendbar.

H. FREYTAG

α -, β -ungesättigte Verbindungen. Eine acidimetrische Bestimmungsmethode läßt sich nach F. E. CRITCHFIELD und J. B. JOHNSON³ auf die Umsetzung mit Natriumsulfit gründen, da bei dieser Reaktion eine äquivalente Menge Säure verbraucht wird. $\text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2 = \text{CHX} \rightarrow \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$. Es wird eine bekannte

¹ Analyt. Chemistry **27**, 1832–1833 (1955). Bureau of Mines, Bartlesville, Okla.

² HOPKINS, R. L., and H. M. SMITH: Analyt. Chemistry **26**, 206 (1954); vgl. diese Z. **146**, 389 (1955).

³ Analyt. Chemistry **28**, 73–75 (1956). Carbide & Carbon. Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA).

Menge Schwefelsäure zugegeben und der Überschuß mit Alkalilauge zurücktitriert. — *Ausführung.* 25 ml einer etwa 2 m Natriumsulfatlösung versetzt man mit 25 ml 1 n Schwefelsäure, füllt das Gefäß mit Stickstoff und gibt nicht mehr als 15 Milliäquivalente der ungesättigten Verbindung hinzu. Wenn die Reaktion beendet ist, setzt man 5–6 Tropfen der Indicatorlösung (0,1 g Alizarin gelb R und 0,06 g Xylencyanol FF in 100 ml) hinzu und titriert mit 0,5 n Natronlauge bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Eine völlig gleich behandelte Blindbestimmung mit den Reagentien ist durchzuführen. — Über die Reaktionsbedingungen bei 8 untersuchten Verbindungen gibt die Tabelle Aufschluß. Bei einigen muß nach Zugabe der Schwefelsäure noch Isopropylalkohol hinzugefügt werden, andere werden vor der Titration in ein Bad von -10°C gestellt. Freie Säuren müssen natürlich vorher mit Natronlauge neutralisiert werden.

Tabelle 1

	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Reaktionszeit min	Isopropylalkohol ml	Temp. v. d. Titr. $^{\circ}\text{C}$
Acrylsäure	98	15–50	15	
Acrylnitril	25	5–30		
Crotonsäure	98	60–120	15	
Diäthylfumarat . .	25	15–90	15	— 10
Diäthylmaleat . .	25	60–90		— 10
Äthylacrylat . . .	25	30–60		— 10
Maleinsäure	98	15–90	15	
Methylacrylat . . .	25	15–60		— 10

G. DENK

F. E. CRITCHFIELD, G. L. FUNK und J. B. JOHNSON¹ verwenden zur Bestimmung α -, β -ungesättigter Verbindungen *Morpholin als Reagens*. Dieses reagiert in Gegenwart von Essigsäure als Katalysator mit α -, β -ungesättigten Verbindungen quantitativ unter Bildung tertiärer Amine, die in nichtwäßrigem Medium mit alkoholischer Salzsäure gegen einen Methylorange-Xylolecyanol-Mischindicator titriert werden können. Ist das entstandene tertiäre Amin zu schwach für die Indicatormethode, wird es konduktometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Nicht mehr als 23 Milliäquivalente der Analysenprobe werden versetzt mit 10 ml wasserfreiem Morpholin und 7 ml eines Gemisches von Eisessig-Wasser (1:1). Nähere Reaktionsbedingungen sind in einer Tabelle enthalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 50 ml Acetonitril läßt man unter Schütteln 20 ml Essigsäureanhydrid zufließen, kühlt ab, gibt 5–6 Tropfen Indicator zu (0,15 g Methylorange und 0,08 g Xylolecyanol in 100 ml Wasser) und titriert mit 0,5 n methanolischer Salzsäure bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Zur Herstellung der methanolischen 0,5 n Salzsäure verdünnt man 85 ml 6 n Salzsäure mit wasserfreiem Methanol auf 1000 ml. Die Säure wird durch Titration mit 0,5 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator eingestellt. Ein Blindversuch wird gleichzeitig durchgeführt. Für die konduktometrische Methode werden bei gleicher Arbeitsweise Einwaagen von 10 Milliäquivalenten verwendet. Vor der Titration wird der Lösung soviel wasserfreies Methanol zugesetzt, daß die Elektroden bedeckt sind. 3 bis 4 Messungen auf jeder Seite des voraussichtlichen Endpunktes ergeben eine Kurve, aus der der Endpunkt abgelesen wird. Das Bestimmungsverfahren wird durch alle sauer oder basisch reagierenden Stoffe gestört. Außerdem stören Epoxyde, die ebenfalls tertiäre Amine bilden, ferner große Mengen von Aldehyden, Ketonen, Anhydriden, schließlich organische Halogenverbindungen, die mit Morpholin halogenierte Säuren geben.

K. MACHNER

¹ Analyt. Chemistry 28, 76–79 (1956).

Alkylierte aromatische Homologe lassen sich nach P. R. ENSLIN und D. E. A. RIVETT¹ durch Umkehrphasen-Chromatographie trennen. Man füllt nach der Technik von NORTON u. Mitarb.² eine Röhre von den Dimensionen 70 × 0,7 cm mit Kieselgur, das in 9 g 8 ml reines Isoheptan enthält und bringt die im gleichen Lösungsmittel in Mengen von 2–20 mg gelösten, zu trennenden Substanzen auf die Spitze der Säule. Die Eluierung erfolgt mit Wasser-Alkoholmischungen, deren Äthanolgehalt dauernd gesteigert wird. Man untersucht die einzelnen Fraktionen im Spektrophotometer auf ihre optische Dichte und hat so die Möglichkeit, die verschiedenen Komponenten getrennt aufzufangen. Verff. gelang mit diesem Verfahren die Aufspaltung eines Gemisches von Benzol, Toluol, 1,3-Dimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol sowie verschiedener Naphthalin-homologen. Dagegen ließen sich zwei isomere Methylnaphthaline nicht trennen.

K. SÖLLNER

Bestimmung der verschieden gebundenen Kohlenstoffatome in schweren Kohlenwasserstoffen. S. MIRON³ beschreibt eine Methode um festzustellen, wieviel Prozent der Kohlenstoffatome in Form von aromatischer, naphthenischer Bindung oder als Alkylgruppen in schweren Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 700 vorhanden sind. Die aromatische Doppelbindung wird durch eine starke UV-Absorption bei 250 m μ und darüber angezeigt. Durch selektive Hydrierung kann zwischen olefinischer und aromatischer Doppelbindung unterschieden werden. Die olefinische Bindung lagert schon bei 130°C unter Druck und mit Nickel als Katalysator Wasserstoff an, während die vollständige Hydrierung der aromatischen Substanzen erst bei über 180°C stattfindet. Aus dem Wasserstoffverbrauch bei der selektiven und vollständigen Hydrierung kann die durchschnittliche Zahl der olefinischen und aromatischen Bindungen erhalten werden. Brom- oder Jodzahl werden ebenfalls bestimmt. Die Formel des völlig hydrierten Produkts C_nH_{2n-x} liefert die Zahl der Ringe im Molekül nach der Gleichung $R = 1 + 0,5 x$. Die durchschnittliche Ringgröße wird nach S. S. KURTZ jr. u. Mitarb.⁴ erhalten.

G. DENK

Ein Perjodatnachweis für die Catechin- und Hydrochinonstrukturen in organischen Verbindungen wird von O. M. WINDRATH⁵ in einfacher Form beschrieben. Perjodat liefert mit diesen Substanzen meist innerhalb $\frac{1}{2}$ Std einen kristallinen Niederschlag. Da ähnlich gelagerte Aminogruppen in gleicher Weise reagieren, muß gleichzeitig eine Elementaranalyse und eine Bestimmung der funktionellen Gruppen durchgeführt werden. — *Verfahren.* 0,000025 Mole der fraglichen Verbindung werden in 10 ml trockenem Methanol gelöst und mit 1 ml 0,25 m wäßriger Natriummetaperjodatlösung versetzt. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Std, bei Hydrochinon in etwas längerer Zeit, entsteht ein verschieden gefärbter kristalliner Niederschlag. H. PLUSKAL

Die papierchromatographische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoaten aliphatischer Alkohole kann nach J. ČERNÝ⁶ besser als bisher⁷ durchgeführt

¹ Chem. and Ind. 1956, 23–24. Nation. chem. Res. Lab., Pretoria (Südafrika).

² Biochemic. J., im Druck.

³ Analyt. Chemistry 27, 1947–1956 (1955). American Oil Co., Texas City, Tex.

⁴ Ind. Engng. Chem. 33, 779 (1941); 46, 2186 (1954).

⁵ Analyt. Chemistry 28, 263 (1956). Niagara Univ., Niagara, N. Y. (USA).

⁶ Chem. Listy 49, 1899 (1955) [Tschechisch].

⁷ RICE, R. G., G. J. KELLER and J. G. KIRCHNER: Analyt. Chemistry 23, 194 (1951); MEIGH, D. F.: Nature (London) 169, 706 (1952); vgl. diese Z. 136, 141 (1952); 139, 211 (1953).

werden, wenn man mit Wasserglas imprägniertes Papier benutzt. — *Ausführung.* Man zieht Whatman-Papier Nr. 4 zweimal durch eine Wasserglaslösung (D 1,14), nach dem Abtropfen der überschüssigen Lösung nochmal durch 1 : 3 verdünnte Salzsäure und wäscht 30 min in fließendem Wasser. Man trocknet zunächst zwischen Filtrierpapier, dann an der Luft und unmittelbar vor Gebrauch durch Bügeln unter Filtrierpapier mit einem heißen Plätteisen. Auf das Papier trägt man Tüpfel der 5%igen 3,5-Dinitrobenzoesäurelösungen in Benzol auf und chromatographiert absteigend ohne vorhergehende Sättigung mit dem Lösungsmittelsystem (siehe unten). Der Laufweg beträgt 30 cm. Um die Front des nach der Herausnahme aus der Kammer rasch verdunstenden Lösungsmittels zu kennzeichnen, empfiehlt es sich, am Rande des Papiers einen Maßstab einzuzeichnen. Zum Sichtbarmachen besprüht man mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von Malonsäurediäthylester und sofort danach mit 10%iger Natronlauge. Man trocknet bei 100°C und erhält nach 5 min rotviolette Flecke, die mit der Zeit verschwinden. Als Lösungsmittel zur Trennung höherer Alkohole oder größerer Mengen Ester eignet sich eine Lösung von 4 Vol-% Äther in Petroläther (40–60°C), zur Trennung niederer Alkohole ist eine 10%ige Lösung von Äther in Petroläther wirksamer. Ein Gemisch nachstehender Ester konnte getrennt werden (R_f -Werte in Klammern): *Methyl*-(0,15), *Äthyl*-(0,36), *n-Propyl*-(0,45), *n-Butyl*-(0,50), *n-Heptyl*-(0,58) und *n-Octyl*-3,5-dinitrobenzoesäure (0,67).

H. FREYTAG

Zur Bestimmung von Methanol, Äthanol und Isopropanol in Konzentrationen von 0,01–0,10% benutzen V. W. REID und D. G. SALMON¹ die Methode von V. W. REID und R. K. TRUELOVE², bei welcher der Alkohol mit Cer(IV)-ammoniumnitrat oxydiert und die Farbänderung spektrophotometrisch gemessen wird. — *Arbeitsweise.* In einer 4 cm-Küvette vermischt man 10 ml wäßrige Alkohollösung mit 4 ml Cer(IV)-ammoniumnitratreagens², läßt genau 5 min stehen und mißt bei 486 m μ die Absorption gegen eine in gleicher Weise, aber mit reinem Wasser an Stelle der Alkohollösung angesetzte Vergleichslösung. Zur Auswertung benutzt man Eichkurven, welche man mit abgestuften Mengen der betreffenden Alkohole (z. B. Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol) unter denselben Bedingungen herstellt. Die Ergebnisse sind auf $\pm 0,2$ mg Alkohol entsprechend durchschnittlich 20 mg/kg reproduzierbar. Will man Alkoholspuren in Kohlenwasserstoffen, etwa im Benzin, bestimmen, so kann man aus 500 ml davon den Alkohol mit 20 ml Wasser quantitativ ausschütteln und nach der obigen Methode auf 1 mg/kg genau erfassen.

F. NEUMANN

Zur quantitativen Bestimmung des Chlorbutanols schlagen S. VACH und F. HORÁK³ vor, das durch Hydrolyse abgespaltene Chlor-Ion nicht wie üblich argentometrisch, sondern mercurimetrisch festzustellen. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Mengen Chlorbutanol, z. B. im offiziellen Adrenalinum solum. — *Ausführung.* Die gewogene Menge des reinen Chlorbutanols wird mit 5 ml 20%iger Natronlauge, 10 ml Wasser und 5 ml Spiritus 15 min am Rückflußkühler gekocht. Empfehlenswerter ist die Destillation des Chlorbutanols mit 20 ml Wasser und 5 ml Spiritus in eine Vorlage mit 5 ml 20%iger Natronlauge und anschließende Verseifung durch 15 min langes Kochen. Nach Zufügen von 4,5 ml Salpetersäure (verdünnt 1 : 1) und 1 ml 10%iger Nitroprussidnatriumlösung (frisch bereitet) wird mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zur Trübung titriert. Von Adrenalin-(Suprarenin-)lösungen destilliert man 10 ml mit 20 ml Wasser und 5 ml Spiritus und verfährt weiter wie oben.

K. WAGNER

¹ Analyst 80, 704–705 (1955). Petrochemicals Ltd., Urmston, Manchester.

² Analyst 77, 325 (1952); vgl. diese Z. 139, 225 (1953).

³ Pharmazie 10, 596–597 (1955). Medika, Pilsen (ČSR).

Die polarographische Bestimmung von Äthylnitrat und Äthylnitrit in wäßrigen Lösungen führen E. A. BLJUMBERG und V. I. PIKAEVA¹ durch. Polarographiert wird in 0,1 n LiOH- oder 0,1 n LiCl-Lösung in Wasserstoffatmosphäre unter Verwendung der tropfenden Quecksilberelektrode. An Hand der erhaltenen polarographischen Kurven zeigen die Verf., daß die Halbstufenpotentiale (gemessen gegen die n Kalomelektrode) von Äthylnitrat (— 0,7 V) und Äthylnitrit (— 0,96 V) von den p_H -Werten der Systeme unabhängig sind. Dagegen haben Äthylalkohol und Diäthyläther einen großen Einfluß auf die $E_{1/2}$ -Werte. Die Verf. wenden die polarographische Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Äthylnitrat in Wasser an.

MARTHA WILDAU

Über eine chromatographische Trennung der drei isomeren schwefelorganischen Verbindungen $C_8H_{16}S$ -n-Octylmercaptan, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid — berichten R. D. BOLENTSEV, B. V. AIVAZOV und S. V. NETUPSKAJA². Die (synthetisch dargestellten) drei Sulfide wurden in einer entschwefelten Naphthafraktion (Siedepunkt 200—215° C) gelöst und 15 ml dieser Lösung in ein chromatographisches Säulchen mit Silicagel eingebracht. Das Auswaschen erfolgte mit einem binären Gemisch von Aceton (6,25 Vol-%) und Isooctan; mit diesem Gemisch (93,75 Vol-% Isooctan) gelang die chromatographische Abtrennung des n-Octylmercaptans von den beiden restlichen Isomeren. Deren Trennung wiederum gelang durch Zusatz von Benzol zur binären Mischung, bei einem Volumverhältnis von 6,25% Aceton, 31,25% Benzol und 62,50% Isooctan. Die Trennung der 3 Isomeren wurde mit einem (GEIGER)- β -Zähler verfolgt, wobei das Diisobutylsulfid halbmikrometrisch aus Isobutylbromid und radioaktivem Na_2S (mit ^{35}S) dargestellt worden war.

A. v. WILFERT

Amine. M. J. BROCK und M. J. HANNUM³ geben Röntgendiagramme der Hydrochloride von 52 aliphatischen und aromatischen Aminen an. Zur Anwendung gelangt eine Philips 114,59 mm Pulverkamera und Kupfer $K\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) eines Philips Röntgenerators mit 35 kV und 20 Milliamp., Belichtungs-dauer 1,5—2 Std (Kodak No-Screen Röntgenfilm). Von den 52 untersuchten Verbindungen werden die Gitterkonstanten mit den zugehörigen relativen Intensitäten (bezogen auf die stärkste Intensität = 1), die sich gut zur Identifizierung eignen, angegeben. Die tabellarische Zusammenstellung muß im Original eingesehen werden.

E. MÜLLER, Würzburg

Carbonylverbindungen können nach P. E. TOREN und B. J. HEINRICH⁴ spektrographisch bestimmt werden, indem man sie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon umsetzt. In einem Zweiphasensystem, bestehend aus Isooctan und einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Phosphorsäure bleibt das Reagens in der alkoholischen, das zu messende Hydrazon in der Octanphase. Die Methode wurde zur *Bestimmung von 2, 3, 4, 5,- bis (A^2 -Butenyl)tetrahydrofurfural*, einem Kondensationsprodukt aus Butadien und Furfural, mit dem Handelsnamen R 11, ausgearbeitet. — *Ausführung.* 10 ml Isooctan mit 1—20 ppm der Carbonylverbindung versetzt man mit 10 ml der Reagenslösung, welche man täglich frisch

¹ Ž. anal. Chim. 10, 310—314 (1955) [Russisch]. Chem.-physik. Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

² Dokl. Akad. Nauk. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 106, 283—285 (1956) [Russisch]. Chem. Abt., Baschkir. Zweigst., Akad. Wiss. (SSSR).

³ Analyt. Chemistry 27, 1374—1378 (1955). The Firestone und Rubber Co., Akron 17, Ohio (USA).

⁴ Analyt. Chemistry 27, 1986—1988 (1955). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA).

bereitet durch Mischen von 1 Volumteil einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in carbonylfreiem Alkohol und 3 Volumteilen einer Lösung von 1 Volumteil 85%iger Phosphorsäure in 2 Volumteilen Wasser. Man schüttelt 30 min, trennt die alkoholische Reagenslösung ab, extrahiert die Octanolösung 10 min mit verdünnter Phosphorsäure (1 : 2) und mißt die Extinktion bei 340 $m\mu$ gegen einen ebenso durchgeführten Blindversuch mit den Reagentien. Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgestellt. — Um carbonylfreien Alkohol herzustellen, kocht man 600—700 ml abs. Alkohol mit 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Millilitern konz. Salzsäure 2 Std am Rückflußkühler und destilliert dann ab.

G. DENK

Über die Polarographie von Carbonylverbindungen in wasserfreiem Methanol haben W. ROGERS jr., und S. M. KIPNES¹ berichtet. Es wird (I) in 0,3 m Lithiumchlorid- oder (II) in 0,3 m Tetraäthylammoniumbromid-Lösung gearbeitet mit 1,12 bzw. 1,10 $mg^{1/2} \cdot sec^{-1/2}$ bei 25°C an der Tropfelektrode, deren Mündung einen Abstand von 15 mm von der 4,2 cm^2 großen Bodenanode besitzt. Es wird sehr sorgfältig und gründlich mit Stickstoff entgast und auch unter Stickstoff polarographiert. In $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen ergeben sich gut ausgebildete Stufen. Die gegen die Bodenanode gemessenen Halbstufenpotentiale betragen in II (in I in Klammern) für $CdCl_2$ —0,42 (—0,61), *Acetophenon* —1,32 (—1,44), 9, 10-*Phenanthrachinon* —0,13 (—0,38), *Brenztraubensäure* —1,80 (—1,51), *Benzoin* —1,26 (—1,50) und *Benzil* —0,53 und —1,26 (—0,71 und —1,48), *Diacetyl* —0,74 (—0,84), *Acetylbenzoyl* —0,60, *Dibenzoylmethan* —1,02 und —1,42, *Benzoylacetone* —1,22 und —1,62 und *Acetylacetone* —1,53 und —1,90. n-Butyraldehyd und Acetylacetone werden bis —2,2 V nicht reduziert. Je weiter die Carbonylgruppen im Molekül getrennt sind, desto schwieriger erfolgt die Reduktion. Infolge der geringen Viskosität der Lösung werden hohe Diffusionsströme erhalten. In Methanol-Wassergemischen sinkt das Produkt $i_d \cdot \eta^{1/2}$ mit steigendem Wassergehalt.

K. CRUSE

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von aliphatischen, aromatischen, olefinischen und vom Furan abgeleiteten Aldehyden und Ketonen können nach L. A. JONES, J. C. HOLMES und R. B. SELIGMAN² hinsichtlich der Struktur ihrer Stammkörper an Hand ihrer Absorptionsspektren im UV, im sichtbaren Gebiet und im UR eindeutig klassifiziert werden. Die Verf. haben 40 verschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazone untersucht. Ihre Spektren (außer UR) wurden bei Konzentrationen von 10 $\mu g/ml$ sowohl in neutraler (Chloroform) als auch in basischer Lösung (0,25 n äthanolische Natronlauge) mit einem registrierenden Cary-Spektrometer Modell 11 gemessen. Die Lage der in Chloroform beobachteten Absorptionsmaxima ist sehr strukturempfindlich. Die Derivate aliphatischer Ketone absorbieren maximal bei 364—367 $m\mu$, aliphatische Aldehyde bei 344—358 $m\mu$. Die Länge der Kohlenstoffkette ist ohne meßbaren Einfluß. Für die Dinitrophenylhydrazone α , β -olefinischer Aldehyde und Ketone verschiebt sich λ_{max} gegenüber den Aliphaten nach längeren Wellen, ohne daß sich die Molarextinktionen der Maxima wesentlich ändern. Bei den Derivaten aromatischer Ketone liegen die Maxima zwischen 382 und 392 $m\mu$, bei aromatischen Aldehyden zwischen 378 und 390 $m\mu$. Ihre Molarextinktion überschreitet bei para-Substitution und bei Anwesenheit ungesättigter Seitenketten den Wert $3 \cdot 10^4$. p-Substitution bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Maxima, deren Ausmaß von der Art des Substituenten abhängt: $Cl < OH < CH_3O < NH_2 < NR_2$. Die Dinitrophenylhydrazone von Furanabkömmlingen zeigen zwei Absorptionsmaxima, von denen das stärkere bei 380—404 $m\mu$, das schwächere um

¹ Analyt. Chemistry 27, 1916—1918 (1955). Temple Univ., Philadelphia, Pa.

² Analyt. Chemistry 28, 191—198 (1956). Philip Morris, Inc., Richmond, Va.

etwa $80\text{ m}\mu$ kurzweiliger liegt. Substitution des Furanringes und Doppelbindungen in der Seitenkette wirken bathochrom verschiebend. — Die in $0,25\text{ n}$ äthanolischer Natronlauge gemessenen Spektren der meisten Substanzen zeigen 2–3 Absorptionsmaxima, deren Lage ähnlich strukturempfindlich ist wie bei den in Chloroform gemessenen Spektren und deshalb ebenfalls zur Klassifizierung der Stammkörper dienen kann. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale liefern die zeitlichen Veränderungen der Spektren, die bei den Derivaten aliphatischer Aldehyde besonders stark sind und das niedrige, längerwellige Nebenmaximum bei gleichzeitiger Schwächung des Hauptmaximums völlig verschwinden lassen. Bei den aliphatischen Ketoverbindungen tritt nur eine allgemeine Minderung der Absorption ein, ohne daß sich der Charakter des Spektrums ändert. Am stabilsten sind die Dinitrophenylhydrazone solcher Verbindungen, die eine zur Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung enthalten. — Eine eindeutige Klassifizierung gestatten auch die an Kaliumbromidpreßlingen gemessenen UR-Spektren. Die Lage der NH-Valenzschwingung bei etwa $3,04\text{ }\mu$ und die Verschiebung der NO_2 -Valenzschwingung bei $7,64\text{ }\mu$ infolge intermolekularer Wasserstoffbrückenbindung erlaubt die Unterscheidung von Aldehyd- und Ketokörpern. Die aliphatische CH-Valenzschwingung bei $3,47\text{ }\mu$ und der insgesamt einfache Charakter der Spektren unterscheidet die Aliphaten von den Aromaten. Trans-Olefine haben eine charakteristische Bande bei $10,20\text{--}10,35\text{ }\mu$. 4 starke Banden im Gebiet von $13\text{--}15\text{ }\mu$ zeigen die Derivate von Aromaten. Furanderivate können an 2 Banden bei $9,75\text{--}9,86\text{ }\mu$ und $11,30$ bis $11,40\text{ }\mu$ erkannt werden. Weitere Einzelheiten sind den Abbildungen und Bandentabellen des Originals zu entnehmen. Die UR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Modell 21-Spektrometer gemessen.

H. SPECKER

Zur papierchromatographischen Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone und der p-Nitrophenylhydrazone von Mono- und Dicarbonylverbindungen wurde von W. J. SCHMITT, E. J. MORICONI und W. F. O'CONNOR¹ ein neues Lösungsmittelsystem entwickelt (Dibutyläther-Dimethylformamid-Tetrahydrofuran im Verhältnis $85:15:4$), das als einziges unter 78 getesteten Systemen eine befriedigende Trennung der genannten Verbindungen ermöglichte. Die Nitrophenylhydrazone werden in Tetrahydrofuran gelöst und in Mengen von $2\text{--}5\text{ }\mu\text{g}$ auf das Papier (Whatman Nr. 1) aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend etwa 12 Std. Zum Nachweis der Tüpfel werden die Chromatogramme mit UV-Licht bestrahlt oder mit einer Natriumäthylatlösung besprüht (man löst $0,3\text{ g}$ Natrium in 100 ml Äthanol). Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen das Lösungsmittelgemisch und das Sprühreagens stets frisch bereitet werden. Nachstehend sind die R_F -Werte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone und (in Klammern) der p-Nitrophenylhydrazone der verschiedenen Verbindungen angegeben: Diphenyl-2,2'-dialdehyd $0,00$ ($0,49$); Methylglyoxal $0,20$ ($0,30$); Glyoxal $0,23$ ($0,24$); Formaldehyd $0,60$; Acetaldehyd $0,67$ ($0,54$); Furfuraldehyd $0,70$ ($0,55$); Benzaldehyd $0,81$ ($0,72$); Crotonaldehyd $0,90$ ($0,08$); Propionaldehyd $0,91$.

K. MACHNER

M. YAMAGISHI, M. YOKOO und S. INOUE² benutzen zur azotometrischen Bestimmung von Aldehyden einen abgemessenen Überschuß von NESSLERS Reagens, der von den in der Probenlösung enthaltenen Aldehyden teilweise zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Den Überschuß reduzieren sie im Azotometer in natronalkalischer Lösung mit Hydrazin, wobei eine äquivalente Menge gasförmigen Stickstoffs entsteht. Ebenso wird eine Blindprobe behandelt. Aus der Differenz der gemessenen

¹ Analyt. Chemistry **28**, 249 (1956). Fordham Univ., New York 58, N. Y. (USA).

² J. pharmac. Soc. Japan, **75**, 1384–1386 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.

Stickstoffvolumina ergibt sich der Aldehydgehalt der Probenlösung. Aromatische Oxyaldehyde können auf diese Weise nicht bestimmt werden. H. SPECKER

Einen neuen Nachweis von Formaldehyd entwickeln PH. W. WEST und B. SEN¹. Er beruht auf der bekannten Demaskierungsreaktion, der ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von *Kaliumtetracyanonickelat(II)* und *Dimethylglyoxim* unterworfen wird. In dem Dissoziationsgleichgewicht $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^-$ ist die Nickelmenge, entsprechend der Stabilitätskonstante des Komplexes von $5,6 \cdot 10^{13}$, sehr gering und reicht nicht zur Bildung von Nickeldimethylglyoximat aus. Durch Zufügen von Formaldehyd entfernt man das Cyanid-Ion aus dem Gleichgewicht infolge Bildung von Cyanhydrin. Diese so bedingte Gleichgewichtsverschiebung hat Freiwerden von Nickel(II)-Ionen zur Folge, die dann die rote Färbung mit Dimethylglyoxim liefern. — *Ausführung.* Man suspendiert 0,5 g Nickeldimethylglyoximat in 100 ml Wasser und fügt 0,4 g Kaliumcyanid hinzu. Man schüttelt und läßt wenigstens 24 Std stehen. Hierauf filtriert man und hebt das Filtrat vor Licht geschützt in einer Borsilicatflasche auf. In diese Lösung taucht man Whatman-Rundfilter Nr. 1, die man rasch mit einer Infrarotlampe trocknet und sorgfältig in verschlossener Flasche aufbewahrt. So gewonnenes Reagenspapier ist fast weiß. Man bringt einen Tropfen der zu prüfenden Lösung auf das Papier und trocknet rasch unter der Infrarotlampe. Hierbei entsteht in Gegenwart von Formaldehyd ein deutlicher roter Tüpfel. Bei Formaldehydmengen von weniger als $2 \mu\text{g}$ vergleicht man die Tüpfelfärbung mit der durch einen Wassertropfen hervorgerufenen schwach rötlichen Färbung. — Der Nachweis kann auch in der Proberröhre durchgeführt werden. Man verwendet etwa 2 ml Reagenslösung, fügt 1 Tr. ($2,5 \mu\text{g}$ Formaldehyd) Prüflösung zu und schüttelt. Je nach der vorhandenen Formaldehydmenge tritt sofort oder innerhalb 5 min eine deutliche Trübung und Rosafärbung auf. Das Tüpfeln auf Papier ist aber empfindlicher. Es gestattet noch den Nachweis von $0,5 \mu\text{g}$ Formaldehyd. Vergleich mit Standardtüpfeln läßt eine halbquantitative Bestimmung zu. Sulfid oder Sulfid stören den Nachweis nicht. Von anderen Aldehyden stört nur Acetaldehyd. Auch zahlreiche andere organische Verbindungen (Ketone, Alkohole, Amine usw.) sind ohne störenden Einfluß. Störungen durch freie organische Säuren beseitigt man durch Zugabe von Ammoniak oder Bedampfen mit Ammoniakdampf. Mineralsäuren neutralisiert man mit Ammoniak oder Natriumacetat. H. FREYTAG

Fettsäuren und Derivate. Sprühtest zum Nachweis von Fettsäuren. Besprüht man Aluminiumfolien mit einer 0,25%igen wäßrigen Lösung von Methylenblau, so erhält man nach dem Antrocknen Sprühbilder, aus deren Muster man Schlüsse auf den Prozentsatz an fettfreier Oberfläche ziehen kann, weil an den fettfreien Stellen die Sprühflüssigkeit zusammenfließt, während sie an den fettigen Stellen in kleinen Tröpfchen erhalten bleibt. H. KRÄMER und H. HEISS² verwenden diesen Sprühtest zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Fettsäuren. Auf Aluminiumoberflächen ist der beschriebene Test spezifisch für höhere Fettsäuren bzw. deren Amine, die sich ähnlich verhalten. Reine Mineralöle, Fettkohole und Ester der höheren Fettsäuren zeigen einen um viele Größenordnungen geringeren Effekt. Zum Nachweis der Fettsäuren werden gereinigte Al-Folien vor dem Besprühen 10 sec in Lösungen der zu untersuchenden Substanzen gehalten. Als Lösungsmittel dienen Essigsäureäthylester oder Glykolmonomethyläther. Um die Sprühmuster einer bestimmten Dicke der Schicht zuordnen zu können, kann man auch 0,02 ml der Fettsäurelösung auf die Folie auftropfen lassen und aus der Größe der

¹ Analyt. Chemistry 27, 1460—1461 (1955). State Univ. Baton Rouge, La. (USA).

² Fette und Seifen 58, 87—90 (1956). Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

bedeckten Fläche die Dicke der Schicht berechnen. Am Beispiel der Laurinsäure wird gezeigt, daß man nach dem Tauchverfahren zwischen 1% igen und etwa 0,005% igen Lösungen ein Muster mit vielen einzelnen Pünktchen erhält, deren Zahl mit abnehmender Konzentration ständig zunimmt. Zwischen 0,001% und 0,0001% liegen flächenhafte Strukturen vor, die mit fallender Konzentration immer grobmaschiger werden. Bei 0,00005% igen Lösungen beginnen einzelne große Tropfen über die Testfläche herabzulaufen, während man bei 0,00001% igen Lösungen nur noch senkrechte Ablaufspuren erkennt. Man kann Testreihen herstellen, die in halbe Zehnerpotenzen gestaffelt den Prozentsatz angeben. Unter Verwendung von 1% igen Mineralöllösungen läßt sich auch leicht der Fettsäuregehalt von Mineralölen bestimmen. — *Verfahren.* 0,1 mm dicke Al-Folien, die maschinell bis zu einer Rauigkeit von 3–6 μ gebürstet sind, werden vor dem Besprühen durch 30 sec langes Abflammen mit der entleuchteten Bunsen-Flamme entfettet. Durch Besprühen einer so abgeflamten Probe kann die Wirkung geprüft werden. Dann taucht man eine Folie 10 sec in eine Lösung von Fettsäure in Essigsäureäthylester bzw. Glykolmonomethyläther, trocknet vor der Ultrarotlampe und besprüht anschließend in einer Kunststoffkabine 15 sec mit einer 0,25% igen wäßrigen Lösung von Methyleneblau BB. Nach dem Antrocknen mit Hilfe einer Ultrarotlampe vergleicht man das Sprühmuster mit anderen Mustern, die aus Lösungen bekannter Konzentrationen hergestellt sind. Wegen der großen Empfindlichkeit des Sprühtestes muß eine Blindprobe mit dem reinen Lösungsmittel durchgeführt werden. H. PLUSKAL

Anwendung der UR-Spektrophotometrie auf Fettsäurederivate. R. T. O'CONNOR¹ gibt eine weitere ausführliche Übersicht über die Literatur der letzten Jahre (127 Zitate) auf dem Gebiet der UR-Analyse von Fettsäurederivaten. Die Arbeit beschreibt die Strukturanalyse von Fettsäuren und Seifen, dabei wird eine Tabelle mit 100 Schlüsselbanden angegeben. Darüberhinaus werden Untersuchungen der cis-trans-Isomerisation, der Autoxydation und des Ranzigwerdens, der Polymerisation von Öl-Styrolcopolymeren und Analysen von Glyceriden, trocknenden Ölen und anderen verwandten Produkten mitgeteilt. H. SPECKER

Die Papierchromatographie von flüchtigen Fettsäuren und einigen ihrer Brom- und Jodderivate wurde von M. H. HASHMI und C. F. CULLIS² nach der absteigenden Methode durchgeführt. Zur Entwicklung diente eine Mischung von Propanol und Ammoniak (7 : 3). Aus den nach verschiedenen Methoden sichtbar gemachten Flecken wurden R_f -Werte errechnet, die mit den von anderen Autoren angegebenen übereinstimmen. Auch aus Mischungen verschiedener Stoffe wurden die gleichen R_f -Werte gefunden. Deshalb können sie zur Identifizierung herangezogen werden. — *Verfahren.* Auf Whatman Nr. 4-Filterpapier werden Chromatogramme von 50–100 μ g Säure mit einer Mischung von 70% Propanol und 30% konz. Ammoniak während etwa 18 Std nach der absteigenden Methode entwickelt. Fettsäuren werden auf den Chromatogrammen durch Besprühen mit einer schwach alkalischen Lösung von B. D. H.-Universalindicator (pH 9,5) sichtbar gemacht. Chromatogramme von jodsubstituierten Säuren hängt man 5–10 min in verdünntes Chlor. Das in Freiheit gesetzte Jod reagiert mit NH_3 unter Bildung von Stickstoff-Jodverbindungen. Chromatogramme von Bromosäuren besprüht man mit einer 0,1% igen Lösung von Fluorescein in 75% igem Alkohol und hängt sie 5 sec in ein mit Chlor gefülltes Gefäß. Das freigewordene Brom bildet mit Fluorescein rotes Eosin. Mischungen von Bromo- und Jodosäuren zeigen dabei für Bromosäuren rote

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 1–15 (1956). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La. (USA).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 336–338 (1956). Imperial College of Science and Technology, London (England).

und für Jodosäuren gelbe Flecke. Weniger wirkungsvoll zum Nachweis der Bromsäuren ist eine 0,1%ige Lösung von α -Naphthoflavin in Aceton, die orangegelbe Flecken bildet.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur Bestimmung von Fettsäureestern (FSE) empfiehlt M. H. HACK¹ folgende colorimetrische Methode. Eine 0,2–3 μ mol FSE enthaltende Lösung in Chloroform-Methanol (4:1; V/V) verdampft man in einem Reagensglas bei 60°C im Stickstoffstrom zur Trockne, gibt auf den Rückstand 0,3 ml einer 0,36 m Hydroxylaminhydrochloridlösung in Äthanol, dann 0,4 ml äthanolische mit Na_2CO_3 gesättigte 0,625 m Natronlauge, mischt und erhitzt über dem Mikrobrenner 15 sec zum Sieden. Nach 5 min langem Kühlen gibt man 1 ml verdünntes Ferriperchloratreagens (s. u.) zu, mischt und ergänzt mit Äthanol auf 10 ml. Nach 30 min ermittelt man die Extinktion der Lösung bei 520 m μ unter gleichzeitiger Durchführung einer Blindprobe mit den Reagentien. Die Vergleichskurve stellt man sinngemäß unter Verwendung einer Standardlösung von Methylstearat in Methanol-Chloroform (1:4; V/V) auf (Tabellen mit Testwerten im Original). — Eisen(III)-perchloratreagens. 2 g $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ löst man in 10 ml Wasser und 20 ml 71%iger Perschlorsäure und läßt 1 Std lang stehen. Zum Gebrauch verdünnt man 1 Teil dieser Lösung mit 20 Teilen Äthanol (nicht haltbar!).

K. SÖLLNER

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung der Hydroxamsäuren schlagen E. E. VONESCH und O. A. GUAGNINI² folgende Methode vor. Mit der Probe wird eine saure Hydrolyse im geschlossenen Rohr bei 135–140°C durchgeführt. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt mit 0,5 bis 1 ml der hydrolysierten Probe, die 0,2 ml 2%ige Schwefelsäure enthält. Man fügt 0,5 ml 40%igen neutralen Formaldehyd und 2,5 ml 1%ige Eisenalaunlösung (mit 1 ml 2%iger Schwefelsäure angesäuert) zu und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. Hierauf gibt man in ein Colorimeterkölbchen, fügt 50 bis 100 mg Ammoniumpersulfat zu und wartet 10 min bis zur Messung im Photocolorimeter ab. — Die Hydroxamzahl ist definiert als die Zahl Mikrogramm Formhydroxamsäure, die durch 1 Milligramm der Probe erzeugt wird.

IRMGARD PFITZER

Über die UV-Absorption von Fettsäureaniliden in Äthanol, Cyclohexan und wäßrigem Methanol sowie über die Eignung der Spektren zur quantitativen Bestimmung der Anilide nach chromatographischer Trennung und zu ihrer Lokalisierung in Papierchromatogrammen berichten A. P. DE JONGE und W. DEN HERTOG³. Die Untersuchung erfaßt die Anilide sämtlicher geradkettiger Fettsäuren bis zur Kohlenstoffzahl $n_c = 10$ und die unverzweigten höheren Homologen mit $n_c = 12, 14, 16$ und 18. In den verschiedenen Lösungsmitteln tritt ein allen untersuchten Substanzen gemeinsames, starkes Absorptionsband auf, dessen Maximum in Äthanol bei 242–243 m μ und in Cyclohexan bei 240–241 m μ liegt; in wäßrigem Methanol verschiebt es sich mit steigendem Methanolgehalt von 239–242 m μ . Es wird dem Chromophor $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-}$ zugeschrieben. Die zugehörigen molaren Extinktionen stimmen bei den höheren Gliedern ($n_c > 5$) sehr gut überein (Standardabweichung = 0,7%). In 96%igem Äthanol ist der mittlere molare Extinktionskoeffizient $\bar{\epsilon}$ für die Anilide der Fettsäuren mit $n_c > 5$ gleich 15050, in Cyclohexan ist $\bar{\epsilon} = 15450$. In wäßrigem Methanol läßt sich die molare Extinktion als lineare Funktion des Methanolgehaltes a berechnen ($a = \text{Vol.}\%$): $\bar{\epsilon} = 11000 +$

¹ Arch. Biochem. Biophysics 58, 19–23 (1955). Tulane Univ. New Orleans, La. (USA).

² An. Asoc. quím. argent. 43, 101–105 (1955). Univ. Nacion. Eva Peron. Buenos Aires (Argentinien).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) 75, 85–100 (1956). Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Holland).

35,98 · a. Der sowohl in Äthanol wie in Cyclohexan beobachtete Abfall der Molar-
extinktionen bei den niederen Homologen ($n_c < 6$) wird auf Wechselwirkungen mit
dem jeweiligen Lösungsmittel zurückgeführt. Die Gültigkeit des BEERSchen
Gesetzes wurde in einigen Fällen geprüft und bestätigt. Die gemessenen Extinktio-
nen bleiben, auch bei rein wäßrigen Lösungen, lange Zeit unverändert. Somit ist die
quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Fettsäureaniliden in
chromatographischen Fraktionen leicht möglich. Dabei können, wie der Vergleich
von Valeriansäure- und β -Methylbutyranilid zeigt, geradkettige und verzweigte
Fettsäuren nicht voneinander unterschieden werden, wohl aber von anderen
Aniliden (z. B. Benzanilid, $\lambda_{\max} \approx 270 \text{ m}\mu$). — In Äthanol tritt in den Spektren
sämtlicher Anilide neben dem Hauptmaximum eine kleine Inflexion bei $280 \text{ m}\mu$ auf,
die in Cyclohexan in zwei Maxima bei 274 und $282 \text{ m}\mu$ aufgelöst wird. — Die
direkte Spektrometrie von Fettsäureaniliden in Papierchromatogrammen liefert nur
grobe Kurvenzüge ohne quantitativen Wert. Sie lassen lediglich die Lokalisierung
der Substanzflecken im Chromatogramm zu. — Die Messungen wurden mit den
Spektrometern Beckman DU und Unicam SP 500 ausgeführt. H. SPECKER

Zur direkten Bestimmung von Essigsäure in Essigsäureanhydrid wurden von
J. H. McCURE, T. M. RÖDER und R. H. KINSEY¹ zwei neue Verfahren ausgearbeitet,
die auch auf andere Säuren und deren Anhydride anwendbar sind. Beide Methoden
beruhen auf der Reaktion eines tertiären Amins (Triäthylamin) mit der freien
Säure im Anhydrid. Bei der ersten Methode wird mit einer benzolischen Lösung von
Triäthylamin bis zum Farbumschlag von Methylrot titriert, bei der zweiten Methode
mißt man den Temperaturanstieg bei Zugabe des Reagens zur Probe. Die abso-
luten Genauigkeiten betragen $\pm 0,07\%$ im Bereich von $0,5$ — $3,5\%$ Säure bei der
visuellen, $\pm 0,09\%$ im Bereich von $0,8$ — $5,5\%$ Säure bei der thermometrischen
Methode. Potentiometrische Titrationsen mit beliebigen Elektroden erwiesen sich
als unbrauchbar. — *Reagensbereitung.* Analysenreines Triäthylamin trocknet man
über Nacht mit Kaliumhydroxydplättchen, dekantiert dann in einer 1 Liter-
Flasche und fügt vorsichtig 25 ml Essigsäureanhydrid hinzu. Das Gemisch kocht
man 30 min, läßt auskühlen und versetzt unter Rühren mit 125 ml 10 m Natron-
lauge, rührt noch 10 min, füllt in einen Scheidetrichter und fügt 500 ml Benzol zu.
Nach gründlichem Schütteln zieht man die wäßrige Schicht ab und verwirft sie.
Die Benzolschicht wäscht man mit weiteren 125 ml Natronlauge, und destilliert
bei einer Temperatur von mehr als 81°C wenigstens 200 ml ab, die verworfen
werden. Man ersetzt Vorlage und Kühler durch trockene Geräte und destilliert
noch 100 ml ab. Stets wird die Vorlage durch ein Ascarit-Drierit-Röhrchen vor
Feuchtigkeitszutritt geschützt. Das Destillat verdünnt man mit dem gleichen
Volumen Benzol, das nicht mehr als $0,05\%$ Wasser enthalten darf. Diese Lösung
standardisiert man durch potentiometrische Titration mit wäßriger $0,5 \text{ n}$ Salzsäure
bis zu einem pH -Wert von 4 — 6 . Das Reagens bewahrt man unter Feuchtigkeits-
ausschluß, gegebenenfalls in der automatischen Bürette mit Absorptionsrohr, auf.
Von Methylrot bereitet man eine gesättigte Lösung in über entwässertem Magnesium-
sulfat getrocknetem Acetonitril. Die Lösung muß vor Verunreinigung durch Wasser
geschützt aufbewahrt werden. — *Visuelle Methode.* Zunächst stellt man eine Farbver-
gleichslösung her, indem man 5 Tropfen der Indicatorlösung zu 100 ml Benzol in
einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben fügt und diesen verschließt. Dann wägt man eine
Anhydridmenge, die 5 — 60 Milliäquivalente Säure enthält, in einem anderen 250 ml-
Kolben ab, versetzt mit 5 Tropfen Indicatorlösung je 100 ml Probe und titriert so-
fort mit der benzolischen Triäthylaminlösung, bis die Färbung der der Vergleichs-

¹ Analyt. Chemistry **27**, 1599—1601 (1955). E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc.,
Wilmington, Del. (USA).

lösung entspricht. Berechnet wird nach der Gleichung $3 \text{ AcOH} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{ AcOH}$. — *Thermometrische Methode*. Man konstruiert eine Eichkurve von ΔT gegen den Prozentgehalt Säure wie folgt: 20 ml Anhydrid von bekanntem Essigsäuregehalt pipettiert man in eine kleine DEWAR-Flasche. Man benutzt ein in Zehntel Grade geteiltes Thermometer in dem Bereich von 20–50°C und liest auf Hundertstel Grade ab. Die Temperaturen von Reagenslösung und Anhydridmenge werden auf $\pm 1^\circ \text{C}$ abgestimmt. Dann läßt man rasch $1,2 \pm 0,1$ ml Reagenslösung zufließen und rührt. Die erreichte höchste Temperatur trägt man als Differenz von der Ausgangstemperatur gegen den bekannten Säuregehalt auf und gewinnt so die Eichkurve. Das auf Säuregehalt zu prüfende Anhydrid gibt man in genau gleicher Menge in das gleiche DEWAR-Gefäß, verfährt in beschriebener Weise und liest den Prozentgehalt Säure aus der Eichkurve ab. — Die Methoden sind bei Anwesenheit von Aminen in den Anhydriden nicht anwendbar.

H. FREYTAG

Eine spektralphotometrische Phosgenbestimmung beschreibt W. B. CRUMMETT¹. Sie beruht auf der Umsetzung von Phosgen mit Anilin; das ausgefällte Carbanilid (N,N'-Diphenylharnstoff) wird in methanolischer Salzsäure gelöst und die Extinktion dieser Lösung bei 254,5 m μ gemessen (Cary Registrierphotometer, Modell 11 MS). Auch das Anilinhydrochlorid absorbiert bei 254,5 m μ ; doch ist die molare Extinktion bei dieser Wellenlänge etwa nur ein Fünfzigstel des Carbanilids (1:93,6 für gleiche Gewichtsmengen). Durch Messung der Absorption bei zwei Wellenlängen (260,5 und 254,5 m μ) kann dieser Fehler aus der bekannten Rechnung für Zweikomponentensysteme leicht eliminiert werden. — *Arbeitsvorschrift*. Der Gasstrom, der nicht mehr als 2 mg Phosgen je Minute enthalten soll, wird durch drei Waschflaschen mit Anilinwasser gedrückt (2 mg Anilin für je-les zu erwartende Milligramm Phosgen + 50 mg Überschuß). Den jeweiligen Inhalt samt Niederschlag überführt man mit Methanol in einen 250 ml-Meßkolben, fügt 2 ml Salzsäure (D 1,19) hinzu und füllt mit Methanol auf. Man entnimmt einen geeigneten aliquoten Teil und mißt die Extinktion wie angegeben. Die bei der gravimetrischen Phosgenbestimmung störenden Säurechloride (Acetylchlorid, Chloracetylchlorid) sind bei der photometrischen Phosgenbestimmung ohne Einfluß. Der Wert der neuen Methode wird durch Analysenergebnisse von Gasproben aus einem Titanchlorierungsturm aufgezeigt.

H. SPECKER

Zur Bestimmung von Harnstoff mit oxydierender Maßlösung gibt J. BITSKEI² eine auf ± 1 –2% genaue, also für praktische Zwecke genügende Schnellmethode an, welche darauf beruht, daß Harnstoff durch Hypochlorit in Gegenwart von Bromid glatt zu Stickstoff und Kohlensäure oxydiert wird. — *Verfahren*. Die Harnstoff enthaltende Lösung wird nach Zugabe von 2–3 g Borsäure und 0,1–0,2 g Kaliumbromid auf 50–60° C erwärmt und unter ständigem Umrühren mit überschüssiger 0,1 n Natriumhypochloritlösung versetzt. Nach 2 min wird in die auf dem siedenden Wasserbade stehende Lösung 10 ml 30%ige Natronlauge gegossen und eine der verwendeten Natriumhypochloritlösung genau äquivalente Menge an 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zugegeben. Die Lösung wird nun abgekühlt mit je 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Brasilinlösung und 5%iger Kaliumjodidlösung versetzt und mit 0,1 n Natriumhypochloritlösung langsam titriert, bis die rote Farbe in Grün umschlägt.

J. PLANK

¹ Analyt. Chemistry 28, 410–412 (1956). Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

² Magyar Kémiai Folyóirat 62, 71–72 (1956) [Ungarisch]. (Mitdeutsch. Zus. fass.) Techn. Univ., Budapest.

Zur Bestimmung von Thioharnstoff beschreibt F. HERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ¹ ein auch in Gegenwart von Reduktionsmitteln (z. B. Ascorbinsäure) anwendbares Verfahren. Es beruht darauf, daß Thioharnstoff mit alkalischer Jodomercuratlösung eine Komplexverbindung bildet, die beim Erhitzen mit Kaliumjodidlösung unter Abscheidung von HgS zerfällt: $C_2H_4Hg_3J_2N_4S_2 + 2 H_2O + 2 KJ = 2 OC(NH_2)_2 + K_2HgJ_4 + 2 HgS$. Das Quecksilbersulfid wird in konzentrierter Brom-Bromidlösung gelöst, anschließend kann entweder der Bromüberschuß jodometrisch oder die gebildete Bromwasserstoffsäure acidimetrisch bestimmt werden: $HgS + 4 Br_2 + 2 KBr + 4 H_2O = HgBr_2 + K_2SO_4 + 8 HBr$. Der mittlere Fehler der Thioharnstoffbestimmung beträgt bei der jodometrischen Titration 0,11%, bei der acidimetrischen Titration 0,36%; in Mischungen mit Ascorbinsäure steigt der Fehler nicht über 1,10%. Andere Schwefelverbindungen stören. — *Ausführung.* 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit nicht mehr als 2 mg Thioharnstoff versetzt man mit 2 ml einer 0,1 m Lösung von Kaliumjodomercurat in 0,133 n Natronlauge und mit 2 g Kaliumjodid. Man kocht 10 min am Rückflußkühler, zentrifugiert, wäscht 2 mal mit 10 ml 5%iger KNO_3 -Lösung, behandelt dann mit 2 ml Salpetersäure (D 1,2) 5 min im Wasserbad bei 80–90° C, verdünnt mit Wasser auf 10 ml, zentrifugiert und wäscht wieder 2 mal mit 5%iger KNO_3 -Lösung. Hierauf löst man den Niederschlag in 1 ml Bromlösung (2,6 ml Brom, gelöst in einer Lösung von 10 g KBr in 20 ml Wasser). Zur acidimetrischen Bestimmung entfernt man den Bromüberschuß, indem man Luft durch die Lösung leitet oder einfacher durch Zugabe von 2 g Kalomel. Die farblose Lösung wird mit 0,02 n Natronlauge unter Verwendung eines Mischindicators aus 3 Teilen 0,1%iger Bromkresolgrünlösung und 2 Teilen 0,1%iger Methylrotlösung titriert. Zur jodometrischen Bestimmung benutzt man Zentrifugierröhren mit eingeschliffenen Stopfen, versetzt die mit Brom erhaltene Lösung mit 5 ml 20%iger KJ-Lösung und titriert mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung zurück.

IRMGARD PFITZER

J. ČÍHALÍK und J. RŮŽICKA² empfehlen zur Bestimmung von Thioharnstoff die *Titration mit Jodmonochloridlösung* als Maßflüssigkeit. Unter Verbrauch von 1 Mol JCl wird Thioharnstoff zu dem Disulfid, $HN(NH_2)C-S-S-C(NH_2)NH$ oxydiert. — *Ausführung.* Man verdünnt 2 ml (der 0,1 m) Thioharnstofflösung auf 50 ml und titriert mit 0,05 m Jodchloridlösung³ unter Verwendung von blanker Platinelektrode und der gesättigten Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Die Potentiale stellen sich augenblicklich ein und mit Erreichen der Äquivalenz tritt ein deutlicher Sprung auf. Das Wendepunktpotential befindet sich bei 350 mV. Mit einem Anfangsvolumen von 50–100 ml und einem Anfangs-pH-Wert von 4–7 durchgeführte Titrationsen zeigten einen mittleren Fehler von $\pm 0,28\%$ (bei 50 Einzelbestimmungen). Auch visuelle Titration ist ausführbar mit Stärke als Indicator, da bei Erreichung des ersten Äquivalenzpunktes Jod ausgeschieden wird. Der Unterschied gegenüber dem potentiometrischen Endpunkt beträgt 0,5–1 Tropfen. d. h. 0,01–0,02 ml Meßflüssigkeit.

H. FREYTAG

Nitroguanidin und Derivate, die sich in wäßriger Lösung als zu schwache Säuren bzw. Basen erweisen, um titrierbar zu sein, lassen sich nach J. E. DE VRIES,

¹ An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B. 51, 639–641 (1955). Inst. „Alonso Barba“, Fac. de Farmac., Barcelona (Spanien).

² Chem. Listy 49, 1731–1732 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 21, 262–264 (1956). Univ. Prag.

³ ČÍHALÍK, J., und D. VAVREJNOVÁ: Chem. Listy 49, 693 (1955); vgl. diese Z. 150, 283 (1956).

S. SCHIFF und E. ST. CLAIR GANTZ¹ durch Titration mit Natriummethylat in Dimethylformamid oder (weniger gut) Äthylendiamin bzw. durch Titration mit Perchlorsäure in Trifluoressigsäure sehr gut bestimmen. Die Benutzung der Trifluoressigsäure als nichtwäßriges Lösungsmittel ist neu. Sie gibt unter anderem für Guanidin und Thioharnstoff ungewöhnlich gute Resultate. — *Reagentien*. Natriummethylatlösung stellt man her durch Auflösen von 5 g Na-Metall in 100 ml Methanol und Zufügen von 150 ml Methanol sowie 1500 ml Benzol. Die Einstellung erfolgt gegen reine Benzoesäure. Die 0,1 n Perchlorsäure bereitet man durch Zugabe von 8,2 ml 72%iger Perchlorsäure zu 850 ml Trifluoressigsäure (handelsübliches Produkt), worauf 50 g Trifluoressigsäureanhydrid zugefügt werden und man zu 1 Liter mit Trifluoressigsäure verdünnt. Die Einstellung nimmt man gegen Natriumtrifluoracetat vor. — *Ausführung*. Die basischen Lösungsmittel Dimethylformamid und Äthylendiamin werden unmittelbar vor Gebrauch neutralisiert, indem man zu je 5 ml 5 Tropfen der Indicatorlösung (gesättigte Lösung von Azoviolett in Benzol) hinzufügt und bis zum Umschlag mit Natriummethylatlösung versetzt. Neutralisation und die folgenden Titrationen führt man zum Ausschluß vom störenden Kohlendioxyd der Luft im Stickstoffstrom aus. Man bringt die Einwaage (z. B. Nitroguanidin und dessen Substitutionsderivate oder Salze, wie Aminoguanidinhydrochlorid, Diaminoguanidinnitrat oder Dimethylhydrazinsulfat) in das neutralisierte Lösungsmittel und titriert unter magnetischem Rühren mit Natriummethylatlösung bis zum gleichen Endpunkt (blau) wie die Blindprobe. Zur potentiometrischen Titration kann ein Antimon-Kalomelektrodenpaar in Verbindung mit einem üblichen pH-Meter benutzt werden. Das Glas-Antimonelektrodenpaar ist zu unempfindlich. Der Potentialsprung im Endpunkt beträgt gewöhnlich 250—300 mV. — Zur Titration in saurem Medium löst man die Einwaage in 70 ml Trifluoressigsäure, rührt magnetisch und schließt Feuchtigkeit und Kohlendioxyd von der gesamten Anordnung aus. Die Titration erfolgt potentiometrisch, am besten unter Verwendung eines bimetalischen Pt-Pt-Elektrodensystems, wobei die eine Pt-Elektrode in die Prüflösung, die andere in die Maßflüssigkeit taucht. H. FREYTAG

Röntgenstrahlenstreuungsmessungen an einigen Nitroguanidinderivaten teilt L. A. BURKARDT² mit. Von den im Achatmörser fein zerriebenen Proben, die sich in einer Glascapillare von 0,3 mm lichter Weite befinden, werden die Streuungsbilder der CuK-Strahlung, gefiltert durch Nickelfolie ($\lambda = 1,5418$ AE), mit Hilfe einer Kamera von 114,6 mm Durchmesser aufgenommen. Die Ebenenabstände im Kristall und die ocular geschätzten Schwärzungsintensitäten (10 stärkste, 1 schwächste Intensität) werden in einer Tabelle mitgeteilt. Die Methode eignet sich allgemein zur Charakterisierung kristalliner Verbindungen. J. EISENBRAND

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Äthylenimin und alkylierenden Agentien mit γ -(4-Nitrobenzyl)-pyridin beschreiben J. ERSTEIN, R. W. ROSENTHAL und R. J. ESS³. *Arbeitsweise. Bestimmung von Äthylenimin*. Zum Aufstellen von Eichkurven werden von den frisch destillierten Äthylenimin entsprechenden Stammlösungen angesetzt (0—5 ppm). In kalibrierten 10 ml-Röhrchen werden je 3 ml dieser Lösungen mit 1 ml Pufferlösung (pH 4,0) (CLARK, LUBS) und 1 ml 5%iger γ -(4-Nitrobenzyl)-pyridinlösung versetzt (das Reagens wird aus Cyclo-

¹ Analyt. Chemistry **27**, 1814—1815 (1955). U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

² Analyt. Chemistry **28**, 323—324 (1956). U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

³ Analyt. Chemistry **27**, 1435—1439 (1955). Chem. Corps Medical Labs., Army Chem. Center, Md. (USA).

hexan umkristallisiert und in Methyläthylketon oder Aceton gelöst). Man erhitzt 20 min lang im kochenden Wasserbad und kühlt anschließend in Eiswasser. Das Reaktionsgemisch bleibt nun etwa 30 min lang stabil. 4 ml Aceton und 1 ml 1 m K_2CO_3 -Lösung werden zugefügt, mit Wasser wird auf 10 ml aufgefüllt und umgehend die Absorption bei 600 $m\mu$ bestimmt. Vergleichslösung ist Wasser. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Die erhaltenen Kurven folgen dem BEER-BOUGUERSCHEN Gesetz. — Die Bestimmung alkylierender Agentien erfolgt in wasserfreier Lösung. Zur Aufstellung von Eichkurven gibt man zu 6 ml einer Methyläthylketonlösung, die unterschiedliche Mengen des alkylierenden Agens enthält, 5 ml der 5%igen γ -(4-Nitrobenzyl)-pyridinlösung und 2 Siedeperlen. Man erhitzt 45 min lang im kochenden Wasserbad am Rückflußkühler und kühlt 1 min lang in Eiswasser. Dann läßt man 5 ml Aceton durch den Kühler zufließen und fügt 1 ml Triäthylamin (50%ige Lösung in Aceton) nach 1 min zu, schüttelt gut und liest innerhalb von 2 min die Absorption bei 565 $m\mu$ ab. Vergleichslösung ist Wasser. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung von α -halogenierten Estern, Diäthylsulfat, Benzoylchlorid, Äthyljodiden, -bromiden und -chloriden sowie organischen Arsen-, Phosphor- und Stickstoffhalogeniden angewandt. Um für Arsenhalogenide und 2,2',2''-Trichloräthylamin reproduzierbare Werte zu erhalten, müssen 1–2 ml Wasser vor dem Erhitzen zugefügt werden. Die Reaktion mit Benzoylchlorid führt zu einer gelben Farbverbindung, die ein Absorptionsmaximum bei 457 $m\mu$ hat. Die Reaktion erfolgt augenblicklich, ohne Erhitzen und Zugabe von Triäthylamin. — Die Empfindlichkeit der Reaktion ist in folgenden Abstufungen angegeben normal > iso, sekundär > tertiär und bei Halogenen mit der gleichen Alkylgruppe Jodide > Bromide > Chloride.

K. MACHNER

Für die maßanalytische Bestimmung von Oxalsäure empfehlen O. N. HINSVARK und K. G. STONE¹ die Titration mit einer Lösung von Ammoniumhexanitratocera(IV) in Eisessig bei Gegenwart von Überchlorsäure. Der Endpunkt wird amperometrisch ermittelt mit Platinelektroden bei einer angelegten Spannung von 275 mV. 1 Mol Oxalsäure verbraucht 2 Äquivalente Cer(IV) unter Bildung von 2 Mol CO_2 . Dieses Kohlendioxyd stammt überraschenderweise aus dem Eisessig, wie durch Untersuchungen mit ^{14}C festgestellt wurde. Natriumformiat, Essigsäureanhydrid, Äthanol, Isopropanol, Formaldehyd, Aceton, kleine Mengen Benzaldehyd stören nicht. Weinsäure und Zucker stören. Die Maßlösung muß in dunkler Flasche aufbewahrt und täglich eingestellt werden. — Ausführung. Die Lösung des Oxalats in 50 ml Eisessig versetzt man mit so viel 70%iger Überchlorsäure, daß die Lösung 1 n daran ist und titriert aus dunkler Bürette amperometrisch. Zur Darstellung der Maßlösung sättigt man Eisessig bei 60° C mit $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, läßt im Dunkeln abkühlen und filtriert durch einen Filtertiegel.

G. DENK

Über die Chromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von α -Ketosäuren und der ihnen entsprechenden Aminosäuren, (mit Ausnahme von Cystein) berichten A. MEISTER und P. A. ABENDSCHEIN². Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone einer Reihe von 35 α -Ketosäuren (viele freie Säuren sind instabil und daher nicht verwendbar) wurden in Äthylacetat, Äthanol oder Eisessig gelöst und in Mengen von 0,1–5 μg auf Whatmanpapier Nr. 4 aufgetragen. Die Chromatogramme werden unter Verwendung der nachstehend genannten Lösungsmittel³ aufsteigend entwickelt:

¹ Analyt. Chemistry 28, 334–337 (1956). State Univ., East Lansing, Mich. (USA).

² Analyt. Chemistry 28, 171–173 (1956). Nation. Inst. Health, Bethesda, Md.

³ BLOCK, R. J., R. LE STRANGE and G. ZWEIG: Paper Chromatography, Academic Press, New York, 1952.

a) 77%iger Äthylalkohol, b) mit 10%iger wäßriger Na_2CO_3 -Lösung gesättigtes, verflüssigtes Phenol, c) ein Gemisch aus 1-Propanol, 28%igem Ammoniak und Wasser (60:30:10), d) ein Gemisch aus 1-Butanol, Wasser und Äthanol (50:40:10) und e) ein Gemisch aus Methanol, Benzol, 1-Butanol und Wasser (40:20:20:20). Andere Lösungsmittel erwiesen sich als ungeeignet. Wie aus den mitgeteilten R_F -Werten hervorgeht, bereitet der Nachweis der Hydrazone auf den entwickelten Chromatogrammen häufig Schwierigkeiten. Man bestimmt deshalb die den α -Ketosäuren entsprechenden Aminosäuren, die durch Hydrierung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone gebildet werden. Dabei muß aber beachtet werden, daß aus einigen Hydrazonen mehr als eine Aminosäure entsteht. Die Hydrazone werden von den Chromatogrammen in Mengen von 40–200 μg mit Äthylacetat oder 10%iger Sodalösung getrennt eluiert. Bei Verwendung von Natriumcarbonat müssen die Hydrazone aus der angesäuerten Lösung mit Äthylacetat extrahiert werden. In einem konischen Reagensglas wird die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in 1 ml Wasser gelöst und mit 2 g Platinoxid versetzt. Mehrere Reagensgläser werden gemeinsam in eine mit Baumwolle ausgepolsterte, druckresistente Flasche gelegt, die in einem PARR-Hydrierapparat befestigt ist. Es wird 16 Std bei 24° C und einem Druck von ungefähr 28 kg/cm^2 hydriert. Die über dem Katalysator stehende klare Lösung wird chromatographiert. Durch Eintauchen der entwickelten und getrockneten Chromatogramme in eine Lösung von 0,25%igem Ninhydrin in Aceton¹ werden die Aminosäuretflecke nachgewiesen. K. MACHNER

Die Methode zur colorimetrischen Ermittlung von Zuckern (Z) und verwandten Substanzen nach M. DUBOIS, K. A. GILLES, J. K. HAMILTON, P. A. REBERS und F. SMITH² beruht auf der Fähigkeit dieser Stoffe, mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure beständige orangefarbene Farbstoffe zu bilden. Zur Durchführung der Bestimmungen versetzt man in einem Colorimeterrohr 2 ml der zu analysierenden, 10–70 μg Z enthaltenden Lösung mit 0,05 ml einer Mischung von 20 g destilliertem Wasser und 80 g analysenreinem Phenol und läßt rasch 5 ml reine Schwefelsäure (D 1,84) zulaufen. Nach gründlichem Mischen läßt man 10 min stehen, bringt die Gläser 10–20 min in ein Wasserbad von 25–30° C und bestimmt im Coleman-Spektrophotometer deren optische Dichte bei 490 $m\mu$ für Hexosen und 480 $m\mu$ für Pentosen und Uronsäuren. Manche methylierte Pentosen und ihre Methylglucoside zeigen dabei eine selektive Absorption bei 415–420 $m\mu$ (z. B. 2,3,5-tri-5-Methyl-L-Arabinose und ihr Methylglucosid). Blindproben werden mit dest. Wasser an Stelle der Z-Lösungen durchgeführt. Durch Vergleich der Absorptionswerte mit denen von Standardkurven, die auf gleiche Weise unter Verwendung von Z-Lösungen bekannter Konzentration gewonnen wurden, läßt sich der Gehalt der Testlösungen an Z bestimmen (Diagramme und Tabellen mit den Absorptionswerten vieler Kohlenhydrate im Original). — Liegt ein Gemisch mehrerer Z vor, so kann dieses papierchromatographisch getrennt werden, wobei als mobile Phase wassergesättigtes Phenol dient. Auf einem Whatman-Papier Nr. 1 bringt man die Z-Lösung auf einem Streifen an, trocknet und schneidet nach der Entwicklung einen Teil des Chromatogrammes ab, auf dem man durch Besprühen mit p-Anisidinlösung oder p-Phenetidin-trichloracetatlösung oder ammoniakalischer Silberlösung die Z-Flecken sichtbar macht. Die markierten Stellen schneidet man aus, extrahiert sie mit Wasser und verfärbt mit den Auszügen wie oben beschrieben. Um gegebenenfalls aus dem Papier gelöste, analog reagierende Substanzen zu kompensieren, läßt man einen nicht mit Z-Lösung beschickten Papierstreifen mit

¹ BLOCK, R. J., R. LE STRANGE and G. ZWEIG: Paper Chromatography, Academic Press, New York 1952.

² Analyt. Chemistry 28, 350–356 (1956). Univ. of Minnesota, St. Paul, Min. (USA).

entwickeln, schneidet auch bei diesem die den Z-Flecken entsprechenden Stellen aus und behandelt diese wie die Ausschnitte der Chromatogramme. Verff. führten die Bestimmung mit *D*-Xylose, *D*-Mannose, *D*-Galactose, *L*-Arabinose, *D*-Galacturonsäure, *D*-Fucose, *D*-Glucoron und *D*-Glucose durch. K. SÖLLNER

Die Bestimmung der spezifischen Aktivität von ^{14}C -markierten Zuckern auf Papierchromatogrammen mit Hilfe einer automatischen Abtastvorrichtung beschreiben H. R. ROBERTS und F. J. CARLETON¹. Das zu untersuchende Chromatogramm wird in üblicher Weise unter einem Zähler mit Spaltblende vorbeigezogen und die Aktivität auf einem Meßstreifen graphisch registriert. Die Auswertung kann durch Ausplanimetrieren der Flächen unter den registrierten Aktivitätsspitzen oder durch Vergleich mit bekannten Standardproben erfolgen. Das Original enthält eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und des Auswertungsverfahrens. F. WEIGEL

Die Methode zur Bestimmung von Monosacchariden mit der Orcin-Schwefelsäure-Methode wurde von J. BRÜCKNER² untersucht. Als Reagens diente eine Lösung von 0,4 g Orcin in 10 ml Wasser (die Lösung soll farblos sein). — *Durchführung*. 1,0 ml der Kohlenhydratlösung und 1,0 ml Orcinlösung werden in einem 100 ml-Rundkolben gemischt, mit kaltem Wasser gekühlt und tropfenweise mit 8 ml 31,2 n Schwefelsäure unter stetem Schwenken in kaltem Wasser versetzt. Die Zugabe der Säure soll etwa 1,5 min dauern; Erhitzen der Mischung muß vermieden werden. 5–6 ml dieser Lösung werden in Reagensröhren von 17 cm Länge, 0,7 cm innerem Durchmesser, die aus dünnwandigem Glas (0,5–0,6 mm) hergestellt wurden, übergeführt. Man bedeckt mit Glasscheibchen und taucht sofort für genau 50 sec in ein stark kochendes Wasserbad, dann kühlt man sofort 3 min in kaltem Wasser ab und mißt die Farbe sobald als möglich in einem Spektrophotometer oder einem Colorimeter, das mit geeigneten Filtern versehen ist, gegen einen Blindversuch, bei dem 1 ml Wasser an Stelle von 1 ml Kohlenhydratlösung wie beschrieben behandelt wird. Liegt nur ein Zucker vor, so mißt man bei der Wellenlänge seines Absorptionsmaximums. In einer Tabelle sind die Extinktionswerte verschiedener Zucker für Wellenlängen im Bereich 415–600 m μ zusammengestellt. Das BEERSche Gesetz gilt bis zu Konzentrationen von maximal 0,1 mg/ml Monosaccharid. Die angegebenen Bedingungen müssen genau eingehalten werden. Zur Identifizierung der einzelnen Zucker nimmt man die Absorptionskurve durch Messung bei den Wellenlängen 415, 430, 455, 475, 500, 520, 540, 560, 600 und 625 m μ auf oder man bildet die Quotienten der Extinktionen, die bei Wellenlängen gemessen wurden, bei denen Maxima und Minima und/oder gleiche Extinktionen auftreten. Eine Tabelle gibt die Werte für E_{475}/E_{540} , E_{415}/E_{520} , E_{415}/E_{475} für Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, Sorbose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Rhamnose und Xylulose. Monosaccharide in Mischungen von zwei Zuckern kann man bestimmen, wenn man eine Eichkurve aufstellt durch Messung der Werte obiger Quotienten für verschiedene Mischungsverhältnisse der zwei Zucker. BARBARA GRÜTTNER

Zur mikroskopischen Identifizierung von μg -Mengen an *l*-Arabinose und *l*-Fucose haben G. E. SECOR und L. M. WHITE³ sich im wesentlichen der früher⁴ beschriebenen, für die *d*-Fructose entwickelten Technik bedient. Bei Verwendung

¹ Analyt. Chemistry 28, 11–16 (1956). National Dairy Res. Lab., Inc., Oakdale, L. I. N. Y. (USA).

² Biochemic. J. 60, 200–205 (1955). Univ. Otago Dunedin (Neu-Seeland).

³ Analyt. Chemistry 27, 1998–1999 (1955). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).

⁴ WHITE, L. M., and G. E. SECOR: Analyt. Chemistry 27, 1016 (1955); vgl. diese Z. 150, 384 (1956).

von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Pyridin im Falle der l-Arabinose und bei Verwendung von 1,1-Dinitrophenylhydrazin und 70%igem Äthanol im Falle von l-Arabinose und l-Fucose bilden sich die entsprechenden Hydrazone bei Raumtemperatur, wobei andere Zucker (d-Xylose, l-Rhamnose, d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose, l-Sorbose und d-Lyxose¹) unter den gleichen Reaktionsbedingungen keine sichtbaren Reaktionsprodukte liefern. 1–10 µg an reinen Pentosen bzw. 5–15 µg an chromatographisch getrennten Zuckern sind mit diesem Test noch zu erfassen. Die Identifizierung gründet sich auf den charakteristischen Kristallhabitus der gebildeten Derivate.

L. ACKER

Trennung von drei Mono-O-methyl-d-glucosen. R. W. LENZ und C. V. HOLMBERG² beschreiben eine papierchromatographische Methode zur quantitativen Bestimmung der drei Isomeren 2-O-Methyl-d-glucose, 3-O-Methyl-d-glucose und 6-O-Methyl-d-glucose. Gearbeitet wird eindimensional nach der absteigenden Methode bei 30°C mit Papierstreifen (Whatman Nr. 1) 15,2 × 55,9 cm, die am unteren Ende sägeartig eingeschnitten sind. Je Streifen werden drei Zuckermischungen 3,8 cm voneinander und 7,6 cm vom oberen Ende entfernt aufgetragen. Um die Flecken während des Entwickelns möglichst eng zu umgrenzen, nimmt man das Chromatogramm alle 15 Std aus der Kammer und trocknet es an der Luft im Abzug. — Als Fließmittel dient die obere Schicht eines Gemisches aus 2,4,6-Collidin-Äthylacetat-Wasser (2 : 5 : 5). Die Laufzeit beträgt 65 Std, außer der Zeit des Trocknens. Zur Sichtbarmachung der Zuckerflecken wird für jedes Chromatogramm ein Teststreifen mit einer 3%igen Lösung von p-Anisidinhydrochlorid in n-Butanol besprüht und 10 min bei 100°C getrocknet. Dabei gibt 2-O-Methyl-d-glucose einen lavendelblauen Fleck, der von 3-O-Methyl-d-glucose ist gelbbraun und der von 6-O-Methyl-d-glucose bräunlichgelb. — Die quantitative Bestimmung erfolgt nach E. L. HIRST, L. HOUGH und J. K. N. JONES³ durch Eluieren und Oxydieren der reduzierenden Zucker mit gepufferter Jodlösung. Das unverbrauchte Jod wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Verwendung einer 1 ml-Ultramikrobürette titriert.

H. MEYER, Stuttgart

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Glucosamin und Galactosamin in µg-Größenordnung geben C. J. M. RONDLE und W. T. J. MORGAN⁴ an. Es handelt sich um eine Verbesserung der Methode von L. A. ELSON und W. T. J. MORGAN⁵. — *Ausführung.* In ein Reagensglas von ~ 20 × 1 cm, das bei 3 und 10 ml markiert ist, gibt man 1 ml neutrale Probelösung und 1 ml Acetylacetonreagens (1 ml destilliertes Acetylaceton, Kp 138–140°C, wird in 50 ml 0,5 n Natriumcarbonat gelöst. Die Lösung wird kurz vor Gebrauch angesetzt und ist bei 18°C 2–3 Std haltbar). Nach gutem Mischen durch leichtes Schütteln spült man die Wandung mit 1 ml Wasser. Ist die Probe sauer, setzt man vor der Acetylacetonzugabe 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, macht mit einem Minimum von n Natronlauge bis deutlich rosa alkalisch und versetzt mit ~ 0,3 n Salzsäure bis die Farbe eben verschwindet. In diesem Fall, oder wenn weniger als 1 ml Probelösung zur Verfügung stehen, wird nach Zugabe des 1 ml Acetylacetonreagens die Wandung solange mit Wasser gespült, bis 3 ml erreicht sind. Die Reagensgläser werden mit Glaspullen die 1–2 ml Wasser enthalten, lose verschlossen und in einem stark kochenden Wasserbad 20 min erhitzt. Nach dem Abkühlen in kaltem Wasser auf

¹ Vgl. WHITE, L. M.: *Analyt. Chemistry* 28, 236 (1956).

² *Analyt. Chemistry* 28, 7–8 (1956). State Univ. of New York Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y. (USA).

³ *J. chem. Soc. (London)* 1949, 928; vgl. diese Z. 130, 451 (1949/50).

⁴ *Biochemic. J.* 61, 586–589 (1955). Lister Inst. of Preventive Medic., London.

⁵ *Biochemic. J.* 27, 1824 (1933); vgl. diese Z. 103, 376 (1935).

Raumtemperatur versetzt man mit ~ 5 ml absolutem Äthanol (destilliert nach 24stündigem Trocknen über frisch erhitztem Calciumoxyd) und 1 ml EHRICH'S Reagens (Lösung von 0,8 g reinem, umgefälltem p-Dimethylaminobenzaldehyd, Fp 73°C , in 30 ml Äthanol mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt, bei -10°C haltbar) und wieder mit Äthanol bis zur 10 ml-Marke. Nach sorgfältigem Mischen erhitzt man zur CO_2 -Entfernung 10 min in einem Wasserbad von $65-70^{\circ}\text{C}$, höheres Erwärmen ist schädlich. Man kühlt im Wasserbad auf 18°C ab, mischt abermals und mißt in 2 cm-Küvette bei 530 m μ . Es werden Doppel- oder Dreifachbestimmungen ausgeführt, mit 2 Blindversuchen und mit 3–4 verschiedenen Konzentrationen von Standardlösungen (1% ige — bezogen auf freie Base — wäßrige Lösungen der Hydrochloride von Glucosamin und Galactosamin; gefroren bei -10°C haltbar). Die rote Farbe ist 3 Std stabil, ein Unterschied in der Farbstoffbildung besteht bei den beiden Aminosuckern nicht. Die optimale Konzentration ist 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Bei 5 bis 150 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Aminosucker gilt das BEERSche Gesetz. Richtige Werte geben nur nicht gebundene Aminosucker. Größere Mengen von Aminosäuren + Nicht-Aminosucker (Hydrolysate) verursachen erhebliche Fehler. E. MÜLLER, Würzburg

Den Polymerisationsgrad von wasserlöslichen Polysacchariden, z. B. Stärke, Amylose oder Dextran, kann man nach J. HOLLÓ, P. FEJES und J. SZEJTLI¹ aus der zeitlichen Zunahme der Glucosekonzentration bei der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure berechnen, sofern alle Bindungen zwischen den Grundbausteinen der Polysaccharide gleich sind. Das Ergebnis hängt im wesentlichen von der Genauigkeit der Glucosebestimmung ab und wird mit zunehmendem Polymerisationsgrad weniger sicher. Wegen Einzelheiten der rechnerischen Auswertung muß auf das Original und eine frühere Veröffentlichung² der Verff. verwiesen werden.

F. NEUMANN

Systematische Untersuchungen zur Polarographie von Nitrosobenzol und von den Mono- und Di-oximen von 1,4-Benzochinon (I), 1,4- und 1,2-Naphthochinon (II) und (III) sowie von 9,10-Anthrachinon (IV) liegen von R. M. ELOFSON und J. G. ATKINSON³ vor. In etwa 10^{-3} m mit CLARK-LUBS-Pufferlösung gepufferter wäßriger Lösung folgt das Halbstufenpotential für die 2-Elektronenreduktion des Nitrosobenzols der Beziehung $E_{1/2} = 0,339 - 0,0584 \text{ p}_\text{H}$ (gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode und mit $t = 4,13$ sec, $m = 2,36$ mg/sec bei 0 Volt, p_H 7 in 50%iger äthanolischer Lösung, Hg-Säule 54,6 cm, 25°C). Werden 52% Alkohol zugesetzt, so wird $E_{1/2} = 0,323 - 0,0603 \text{ p}_\text{H}$ gefunden. Die untersuchten Dioxime werden alle in saurer und in stark alkoholischer Lösung in einer 6-Elektronenreaktion reduziert. Ähnlich dem Verhalten des N-Nitrosophenylhydroxylamins⁴ werden im mittleren p_H -Bereich zwei Stufen beobachtet, die auf eine Isomerisierungsreaktion zurückzuführen sind. Im Bereich $0,9-1,67 \cdot 10^{-4}$ m Lösung sind die Stufenhöhen bei mittleren p_H -Werten der Konzentration linear proportional. Die Halbstufenpotentiale sind nur in saurer Lösung p_H -abhängig. Sie liegen bei p_H 7,3 für I bei $-0,54$, für II bei $-0,51$, für III bei $-0,38$ und für IV bei $-0,72$ V. Die 4-Elektronenreaktion der Monoxime erfolgt in sauren Lösungen in einer einzigen Stufe, nur bei IV auch in alkoholischer Lösung. Im übrigen treten bei p_H 9–11 Doppelstufen auf, die auf Tautomerisationen zurückgeführt werden.

¹ Fette u. Seifen **57**, 923–924 (1955). Techn. Univ., Budapest (Ungarn).

² Jahrbuch d. Inst. f. Landwirtschaftl.-chem. Technologie, Techn. Univ. Budapest. 1952 III. — 1954 VIII., Budapest 1954.

³ Canad. J. Chem. **34**, 4–13 (1956). Research Council of Alberta, Edmonton, Alberta (Canada).

⁴ KOLTHOFF, I. M., and A. LIBERTI: J. Amer. chem. Soc. **70**, 1885 (1948).

Die Halbstufenpotentiale (bei p_H 7,3 für I bei $-0,24$, II bei $-0,31$, III bei $-0,23$ und IV bei $-0,48$ V) sind nur wenig p_H -abhängig. Die Stufen sind analytisch gut verwertbar.

K. CRUSE

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Phenol neben Reduktionsmitteln beschreiben E. SCHULEK und K. BURGER¹. Es wird zu der 2–10 mg Phenol enthaltenden Lösung überschüssiges Bromwasser gegeben, wobei Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_3OBr$, entsteht. Nach 20 min ist die Bromierung sicher beendet, dann wird die Hauptmasse des Bromüberschusses mit 20% iger Natriumsulfatlösung weggenommen, der Rest wird durch 5 ml rasch zugegossene 5% ige Phenollösung entfernt. Nach gutem Durchschütteln werden 0,5 g Kaliumjodid zugegeben, die Lösung wird mit 5 ml 20% iger Salzsäure angesäuert und nach 10–15 min wird das nach der Gleichung $C_6H_2Br_3OBr + 2 HJ = C_6H_2Br_3 OH + J_2 + HBr$ ausgeschiedene Jod in Gegenwart von Stärke mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 0,5$ %.

J. PLANK

Pikrinsäure wird in verdünnter Salzsäurelösung an der Quecksilberkathode bei $-0,40$ V (gegen die gesättigte Kalomelektrode) quantitativ zu Triaminophenol reduziert. L. MEITES und T. MEITES² haben auf Grund dieser Reaktion für die coulometrische Bestimmung von Pikrinsäure folgende Vorschrift ausgearbeitet: In der Doppel-Diaphragmazelle von L. MEITES³ wird die Probe in 75 ml 1 m Salzsäure aufgenommen und die Lösung zunächst 15 min mit Stickstoff sehr sorgfältig entlüftet. Dabei soll die Pikrinsäuremenge derart bemessen sein, daß ihre Konzentration 10^{-3} m nicht übersteigt. Man fügt dann 25 ml Quecksilber hinzu, stellt das Potential der Kathode auf $-0,4$ V ein und elektrolysiert gegen eine Platinwendel als Anode. Im Hilfselektrodenraum wird mit etwas Hydrazinchlorid als Depolarisator versetzte 1 m Salzsäure verwendet. Bei Verwendung des ebenfalls früher beschriebenen Stromintegrators³ ist die Elektrolyse in 25–30 min beendet (farblose Lösung). Es muß stets mit neuer Grundlösung gearbeitet werden, da die Bestimmung sehr empfindlich durch Luftsauerstoff gestört wird. Bei der Bestimmung von 15–170 μ Mol Pikrinsäure ist der Fehler stets unter 1%. Unter Berücksichtigung, daß die Reduktion eine 18-Elektronenreaktion ist, kann Pikrinsäure auch neben Dinitrophenol bestimmt werden, zu dessen 12-Elektronenreduktion verbrauchte Strommenge dann ebenfalls errechnet werden kann.

K. CRUSE

Einen empfindlichen Nachweis für 1,2-Diketone und Chinone auf Grund ihrer katalytischen Wirkung beschreiben F. FEIGL und C. C. NETO⁴. Als geeignete Nachweisreaktion dient die Reduktion des 1,2-Dinitrobenzols zu o-Nitrosodinitrobenzol durch Formaldehyd, die durch 1,2-Diketone und Chinone sehr beschleunigt wird. — *Arbeitsweise.* In einem Mikroreagensglas wird 1 Tropfen der wäßrigen oder benzolischen Lösung des zu analysierenden Materials mit je 1 Tropfen 25% iger Na_2CO_3 -Lösung, 4% igem Formaldehyd und 5% iger benzolischer Lösung von 1,2-Dinitrobenzol versetzt. Man schüttelt das Reaktionsgemisch und taucht das Reagensglas in siedendes Wasser. Nach 1–4 min erscheint nach wiederholtem Schütteln eine violette Färbung, deren Intensität von der Menge katalytisch wirksamer Substanz abhängig ist. Blindversuche werden durchgeführt. Nachstehend genannte Verbindungen wurden nachgewiesen: *Diacetyl* (0,05 μ g), *Benzil* (2 μ g), *Furil* (0,2 μ g), *Phenanthrachinon* (0,002 μ g), *3-Nitrophenanthrachinon* (0,002 μ g), *Ninhydrin*

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 359–362 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Univ. Budapest.

² Analyt. Chemistry **28**, 103–106 (1956). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

³ Analyt. Chemistry **27**, 1116 (1955); vgl. diese Z. **150**, 217 (1956).

⁴ Analyt. Chemistry **28**, 397–399 (1956). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasil.).

(0,5 µg), *Isatin* (30 µg), *2-Methyl-1,4-naphthachinon* (0,01 µg), *Natrium 1,2-naphthachinon-4-sulfonat* (0,5 µg), *Anthrachinon* (0,05 µg), *Natriumanthrachinon-2-sulfonat* (0,5 µg), *Natriumrhodizonat* (0,5 µg). — Zum Nachweis von Anthracen, Phenanthren und Inosit werden diese zunächst mit Salpetersäure in die katalytisch wirksamen Verbindungen (Anthrachinon, Phenanthrachinon, cyclische Polyketone) umgewandelt: Man verdampft 1 Tr. der benzolischen Lösung der Probe (für den Nachweis von Inosit nimmt man eine wäßrige Lösung) zur Trockne, gibt 1 Tr. konz. Salpetersäure zu und wiederholt das Eindampfen. Der in 1—2 Tr. Benzol gelöste Rückstand wird nach der beschriebenen Methode weiterbehandelt. Die Erfassungsgrenze ist 2 µg für Anthracen und 3 µg für Phenanthren, 5 µg für Inosit. Soll Inosit in Gegenwart von reduzierenden Zuckern oder Ascorbinsäure bestimmt werden, muß man diese vorher quantitativ oxydieren. Man behandelt 1 Tr. der wäßrigen Probelösung mit je 1 Tr. starkem Bromwasser und 0,5 n Natronlauge. Das Reaktionsgemisch wird 1—2 min im Wasserbad erhitzt. Überschüssiges Hypobromit wird durch Zugabe von 1 Tr. 10%iger H_2O_2 -Lösung und anschließendem Eindampfen zur Trockne zersetzt. Der Rückstand wird mit konz. Salpetersäure versetzt und wie beschrieben weiterbehandelt. 10 µg Inosit neben 1000 µg Glucose wurden auf diese Weise zufriedenstellend nachgewiesen.

K. MACHNER

Zur Bestimmung von aromatischen Aldehyden neben aromatischen Ketonen hat L. FOWLER¹ ausgenutzt, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit von Aldehyden bei der Oximbildung hinreichend stark von derjenigen der Ketone unterscheidet, indem aromatische Aldehyde etwa 400mal schneller reagieren. Bei Kenntnis der Reaktionsordnung läßt sich dann eine Analyse aus einer einzigen Messung zu bestimmter Zeit über die bekannten kinetischen Ansätze berechnen, gegebenenfalls mit Hilfe vereinfachter Näherungen. Die Analyse ist um so genauer, je stärker sich die Geschwindigkeitskonstanten der parallel laufenden Reaktionen unterscheiden. Liegen etwa 90% Aldehyd und 10% Keton vor, dann verlaufen die Oximbildungen auch unabhängig voneinander ab, da noch angenommen werden kann, daß die Ketoximbildung erst im Anschluß an die Aldoximbildung merklich ist. Analysen von *Salicylaldehyd* und *Benzaldehyd* neben *Acetophenon*, *Äthylvanillin* neben *o-Hydroxyacetophenon*, *p-Nitrobenzaldehyd* neben *m-Nitroacetophenon* sind zur Erläuterung der Methode angegeben.

K. CRUSE

Ultrarotspektren von disubstituierten Naphthalinderivaten, die in der Farbstoffindustrie Verwendung finden, haben H. KAMADA und SH. TANAKA² aufgenommen. Die Verbindungen zeigen im Wellenlängenbereich zwischen 10,5 und 14 µ folgende charakteristische Absorptionen: 1,2-Substituenten bei 12,3 bis 12,4 und 13,4—13,5 µ; 1,4-Substituenten bei 11,9—12,1 µ und 13,1—13,2 µ; 1,5-Substituenten bei 12,7 bis 12,9 µ; 1,7-Substituenten bei 11,3—11,5 µ und etwa 12,1 µ sowie etwa 13,3 µ; 2,3-Substituenten bei 11,4—11,5 µ, 2,6-Substituenten bei 12,1—12,4 µ und 2,7-Substituenten bei 10,9—11,0 µ und 11,8—12,0 µ. Disubstitutionsprodukte, bei welchen die substituierenden Gruppen sich nur in β-Stellung befinden, sowie Sulfonsäuren und ihre Salze besitzen immer eine starke Absorption bei 9,1 µ

A. KURTENACKER

Die Bestimmung von Cyclopentadien bzw. von Maleinsäureanhydrid kann nach P. UNGER³ dadurch erfolgen, daß das Addukt von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in heißem Wasser oder verdünntem Alkali rasch zu der entsprechenden

¹ Analyt. Chemistry **27**, 1686—1688 (1955). Monsanto Chem. Co. St. Louis, Mo.

² Jap. Analyst **5**, 98—101 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Univ. Tokyo.

³ Analyst **80**, 820—824 (1955). Brit. Scient. Instruments Res. Assoc. „Sira“, South Hill, Chislehurst, Kent (England).

Dicarbonsäure hydrolysiert, welche quantitativ und sehr rasch mit Bromat—Bromidlösung in saurem Medium das Dibromderivat gibt. — *Bestimmung von Cyclopentadien*. Man wägt 0,6—0,7 g der Probe in einen 100 ml-Meßkolben ein, der 40 ml 3% ige, filtrierte Lösung von Maleinsäureanhydrid in analysenreinem Benzol enthält. Man läßt 2 min stehen und schüttelt gelegentlich, dann taucht man den Kolben 10 min in Wasser von 35° C. Nach dem Abkühlen füllt man mit analysenreinem Benzol auf 100 ml auf, entnimmt 20 ml und verdünnt sie in einem Scheidetrichter mit 50 ml Pentylacetat. Die Lösung wird 3mal mit 25, 10, 10 ml 2% iger wäßriger Kalilauge geschüttelt, die vereinigten wäßrigen Extrakte werden mit 15 ml 4 n Salzsäure angesäuert und mit 0,1 n Bromat-Bromidlösung (2,784 g KBrO_3 und 12 g KBr in 1 l) titriert bis eine hellgelbe Färbung sichtbar ist. Man fügt 0,2 g gepulvertes KJ hinzu und titriert das Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. 1 ml 0,1 n Bromat-Bromidlösung entspricht 0,003305 g Cyclopentadien. Die Störung durch Dicyclopentadien kann vernachlässigt werden, wenn weniger als etwa 25% Dicyclopentadien vorhanden sind. Bei höheren Gehalten muß eine Blindbestimmung ausgeführt werden. — *Bestimmung von Maleinsäureanhydrid*. Als Reagens dient eine etwa 1,5% ige Lösung von Cyclopentadien in Benzol. Diese Lösung ist nur begrenzte Zeit stabil, da sich Dicyclopentadien bildet. Bei Zimmertemperatur kann das Reagens 1 Woche aufbewahrt werden, bei 0° C mehrere Wochen. Zur Herstellung der Reagenslösung depolymerisiert und destilliert man Dicyclopentadien und löst dann eine geeignete Menge in Benzol. Man wägt etwa 0,2 g der Probesubstanz ein, löst im Kolben in 10 ml Benzol, gibt 10 ml Cyclopentadienreagens hinzu (der Überschuß soll möglichst etwas weniger als 20% betragen) und erhitzt 10 min im Wasserbad. Man wäscht den Inhalt mit 50 ml Pentylacetat in einen Scheidetrichter und arbeitet wie beschrieben weiter. 1 ml 0,1 n Bromat-Bromidlösung entspricht 0,004902 g Maleinsäureanhydrid. Die Ergebnisse sind auf $\pm 0,3\%$ genau. Maleinsäure sowie gesättigte Säuren und ihre Anhydride, z. B. Phthalsäureanhydrid, stören bei der Bestimmung nicht.

BARBARA GRÜTTNER

Der Tüpfelnachweis von Inosit beruht darauf, daß durch Eindampfen mit Salpetersäure Polyketone, unter ihnen Rhodizonsäure, gebildet werden. Das Reaktionsprodukt gibt daher gefärbte Ca- oder Ba-salze bzw. es reagiert mit Silber-Ionen unter Bildung von metallischem Silber. Nach F. FEIGL und V. GENTIL¹ arbeitet man folgendermaßen: *Ausführung I*. 1 Tropfen der wäßrigen Probelösung wird mit 1 Tropfen Salpetersäure (D 1,4) gemischt und auf einer Tüpfelplatte eingetrocknet. Den Rückstand behandelt man mit 1 Tropfen 5% iger Calciumchloridlösung und 1 Tropfen Ammoniak (D 0,9), dann erhitzt man die Tüpfelplatte auf 180° C. Je nach der Menge an Inosit bildet sich eine rote oder braunrote Färbung sofort oder innerhalb 5—10 min. Eine Blindprobe braucht nur ausgeführt zu werden, wenn die Menge an vorhandenem Inosit in der Nähe der Erfassungsgrenze liegt. Diese beträgt 2,5 μg Inosit, Grenzkonzentration 1 : 20000. Der Test ist streng spezifisch für Inosit, nur größere Mengen von reduzierenden Zuckern stören, da sie caramelisieren. 10 μg Inosit können aber noch neben 1000 μg Glucose nachgewiesen werden. — *Ausführung II*. 1 Tropfen der Probelösung wird mit 1 Tropfen 5% iger Silbernitratlösung auf einer Tüpfelplatte gemischt. Man trocknet unter Luftausschluß ein und erhitzt den Rückstand 5—10 min auf 150° C. Je nach der Menge an Inosit sieht der Rückstand auf der Tüpfelplatte schwarz oder grau aus. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,05 μg Inosit, die Grenzkonzentration 1 : 1000000. Dieser Nachweis kann nicht ausgeführt werden, wenn reduzierende Zucker zugegen sind, da sie auch die Abscheidung von metallischem Silber bewirken.

BARBARA GRÜTTNER

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 1004—1007. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Bras.).